

SUZUKI-Polykondensation hochmolekularer Poly-*para*-phenylene mittels Mikrowellenstrahlung



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation
von
Jonas von Irmer

Erstgutachter:
Zweitgutachterin:

Prof. Dr. Matthias Rehahn
Prof. Dr. Christina M. Thiele

Darmstadt 2020

Tag der Einreichung: 16.07.2020

Tag der mündlichen Prüfung: 09.11.2020

Jonas von Irmer: SUZUKI-Polykondensation hochmolekularer Poly-*para*-phenylene mittels Mikrowellenstrahlung

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2021

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-118767

URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/11876>

Tag der mündlichen Prüfung: 09.11.2020

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licences/>



Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn seit Januar 2017 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

Wissenschaftliche Veröffentlichungen als Erstautor

1. J. v. Irmer, S. Vowinkel, D. Scheid, S. Schöttner, C. Rüttiger, M. Appold, M. Gallei
„Surface-initiated atom transfer polymerization of electrochemically responsive cobalt-methacrylates.“
Polymer, **2017**, 122, 303–311
2. J. v. Irmer, F. Frieß, D. Herold, J. Kind, C. M. Thiele, M. Gallei
„Photochromic dithienylethenes characterized by *in situ* irradiation NMR-spectroscopy and electrochemically induced responsiveness on gold substrates“
Journal of Material Chemistry C, **2019**, 7, 14088–14097

Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus nationalen und internationalen Kooperationen

3. B.V.K.J. Schmidt, D. Kugele, J. v. Irmer, J. Steinkoenig, C. Rüttiger, C.J. Hawker, M. Gallei, C. Barner-Kowollik
„Dual-Gated Supramolecular Star Polymers in Aqueous Solution“
Macromolecules, **2017**, 50, 2375–2386
4. S. Hein, J. v. Irmer, M. Gallei, R. Meusinger, J. Simon
„Two dedicated class C radical S-adenosylmethionine methyltransferases concretedly catalyse the synthesis of 7,8-dimethylmenaquinone“
Biochemical et Biophysical Acta – Bioenergetics, **2018**, 1859, 300–308
5. G. Kahraman, D.-Y. Wang, J. v. Irmer, M. Gallei, E. Hey-Hawkins, T. Eren
„Synthesis and Characterization of Phosphorus- and Carborane-Containing Polyoxanorbornene Block Copolymers“
Polymers, **2019**, 11, 613

Posterpräsentationen

6. J. v. Irmer, M. Rehahn
Simple Toolbox for Multi- and Polydentate Phosphine Ligand Structures and their Pd(0) Complexes
257th ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts*, **2019**
-



*“The good thing about science is that it's true
whether or not you believe in it.”*

— Neil deGrasse Tyson



Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn *Prof. Dr. Matthias Rehahn* für die Möglichkeit danken, meine Dissertation unter seiner wissenschaftlichen Leitung durchführen zu dürfen. Ich möchte mich dabei besonders für das in mich gesetzte Vertrauen, die mir eingeräumten wissenschaftlichen Freiräume sowie die vielen fruchtbaren und tiefgründigen fachlichen Diskussionen bedanken. Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn *Prof. Dr. Markus Gallei* für die spannenden und erfolgreichen Projekte bedanken, die wir seit meiner Masterarbeit bis zuletzt gemeinsam durchführen konnten. Bei Herrn *PD Stefan „Lemmi“ Immel* möchte ich mich für ein offenes Ohr bedanken. Seit dem zweiten Semester bis in die Doktorarbeit war im 5. Stock immer eine Anlaufstelle für Fragen, eine zweite Meinung und kritische Diskussionen. Bei Herrn *Dr. Alexander Kreiter* möchte ich mich für die exzellente und ausgiebige Betreuung während meines Studiums und für Alles, was Du mir mitgegeben hast, bedanken.

Für die Unterstützung in analytischen Fragen und das Messen unzähliger Proben möchte ich mich bei der Massenspektrometrie- sowie der NMR-Abteilung bedanken. Vielen Dank Herr *Dr.-Ing. Alexander Schießler*, Herr *apl. Prof. Dr. Reinhard Meusinger*, Frau *Gül Sahinalp* und Frau *Christina Spanheimer*. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei allen Coautor(inn)en und Projektpartner(inne)n für ausgezeichnete wissenschaftlichen Kooperationen innerhalb und außerhalb der TUD bedanken. Zudem möchte ich mich bei *Felix Bernt*, *Julian Hartmann*, *Isabel Kronshorst* und *Philipp Martschin* für tatkräftige Hilfe im Labor bedanken.

Ich möchte mich zudem bei der ganzen Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit, die positive Arbeitsatmosphäre und die tolle Gemeinschaft bedanken. Die Arbeit mit euch *Tammy*, *Seppel*, *Appold*, *Rütti*, *Steffen*, *David* und *Erik* – der alten Crew - war genial. Ihr wart nicht nur Kolleg(inn)en, sondern auch Freunde und an das Dartfieber, die Frisbeephase, den Hochhaltewahnsinn, die Weihnachtsfilme, die AK-Ausflüge, Freiburg, die Pubquizze und die Freitage mit DER Playlist werde ich mich (mit einer Träne im Augenwinkel) gerne zurückerinnern. Auch jenen, die mich das ganze Studium begleitet haben, jedoch nicht das Privileg hatten Teil des AK Rehahn zu sein, möchte ich für die tollen Jahre danken.

Meiner Familie und ganz besonders meinen Eltern, *Arved* und *Beate*, möchte ich meinen tiefen Dank für die uneingeschränkte Unterstützung danken, die Sie mir geschenkt haben. Ihr habt früh in mir die Neugierde für alles was uns umgibt geweckt und mich stets auf meinen Wegen begleitet. Ohne euch wäre all dies nicht möglich gewesen. Danke euch beiden, danke euch Allen! Zu Letzt, danke ich Dir *Lisa*, für deine unendliche gute Laune und die Kraft, die Du mir gibst. Mit Dir war vor allem das Schreiben höchstens halb so schlimm.



Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Zielsetzung.....	3
3.	Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung	5
3.1.	Leitfähige Polymere und ihre Anwendung	5
3.2.	Die Familie der Poly(phenylene)	8
3.3.	Die SUZUKI (Poly)-Kondensation	11
3.4.	Katalysator-Transfer Polymerisation	14
3.5.	Dielektrische Erwärmung mittels Mikrowellenstrahlung	16
3.6.	Dendrimere: Hochverzweigte Polymere	21
3.7.	Katalytisch aktive und phosphinierte Dendrimere	24
4.	Ergebnisse.....	27
4.1.	Synthese dendrimerer und Polymer-basierter Phosphinliganden	27
4.2.	Palladium(0)-Komplexe dendrimerer und Polymer-basierter Phosphinliganden	58
4.3.	Kontrollierte Synthese von hochmolekularem Poly- <i>para</i> -phenylen (PPP)	66
4.4.	Diskussion des Kettenwachstums in der SPC	85
5.	Zusammenfassung und Ausblick	87
6.	Experimenteller Teil.....	89
6.1.	Allgemeine experimentelle Methoden	89
6.2.	Synthese phosphinierter Poly(arylether)-Dendrimere	91
6.3.	Synthese phosphinierter Poly(allyl)-Dendrimere	103
6.4.	Synthese PS- <i>b</i> -PI-basierter Phosphinliganden	114
6.5.	SUZUKI Polykondensation	126
Abkürzungsverzeichnis		I
Abbildungsverzeichnis		III
Schemataverzeichnis		VI
Tabellenverzeichnis		VIII
Literaturverzeichnis.....		IX
Erklärungen.....		a



1. Einleitung

Schlagen wir eine der 14.1 Mio. Zeitungen auf, die jeden Tag in Deutschland verkauft werden¹, sind dort – ironischerweise – Schlagzeilen über den *digitalen Wandel*, *Industrie 4.0*, *künstliche Intelligenz*, den *5G-Ausbau* und *Cloud-Lösungen* zu lesen. Die Informations- und Kommunikationstechnik-Branche (IKT) liegt in einem Aufwärtstrend, weswegen der Digitalverband *Bitkom* für das Jahr 2020 einen Umsatz von 172.2 Mrd. € (4.67 % des BIP) des Sektors prognostiziert.² Dem Trend vorausseilend, steigt das Geschäft mit Smartphones – Prognosen zufolge – um 11 % auf einen historischen Rekordwert von 11.9 Mrd. €.³

Längst besitzt die große Mehrheit der Erwachsenen in Deutschland mindestens ein Smartphone. Hinzu kommen Tablets, eBook-Reader, Smartwatches, Fitnessarmbänder, Laptops und Fernseher, die uns täglich begleiten und umgeben. Die Geräte werden dabei zunehmend dünner, leichter und besitzen eine stärkere Rechenleistung. Wichtigste Schnittstelle zur Interaktion mit diesen Geräten stellen die optischen Displays dar, welche im Gegenteil zum sonstigen Miniaturisierungstrend, stetig größer zu werden scheinen. Aufgrund ihrer hohen Farbbrillanz und intensiver Kontrastwerte, jedoch vorrangig auch wegen ihres geringen Stromverbrauchs, stehen auf *organic light emitting diodes* (OLEDs) basierende Displays an der vordersten Entwicklungsfront. Einen neuen Meilenstein in der OLED-Display Technologie stellen biegsame Displays dar.⁴ So präsentierten die Firmen LG und Samsung auf der *Consumer Electronics Show* (CES) im Januar 2013 erstmalig biegsame OLED-Fernseher. Mit der Markteinführung des Samsung Galaxy Fold (09/2019) und dem Motorola Razr (02/2020), welche beide ein faltbares Hauptdisplay besitzen, erreichte diese Technologie ebenfalls den Smartphone Sektor.⁵



Abbildung 1.1 Das Motorola Razr Smartphone besitzt neben dem 2.7" Frontdisplay ein faltbares 6.2"-OLED-Hauptdisplay. Mit Genehmigung von Golem.de / Martin Wolf übernommen.⁶

OLED-Displays, welche im einfachsten Fall aus drei Schichten – zwei Elektroden und einem Emittiermaterial – konstruiert werden, sind heute oft aus mehr als zehn Schichten aufgebaut. Die stetige Weiterentwicklung dieser Technologie hat einen Anstieg der Leuchtdichten, längere Lebensdauern und feinabgestimmte Farbräume ermöglicht. Essenziell für diese Verbesserungen ist das präzise Zusammenspiel der einzelnen Materialien in den Mehrschicht-OLEDs, weswegen stets neue Materialien für den Einsatz in Leuchtdioden entwickelt und getestet werden. Besonders im Hinblick auf die neuen Herausforderungen, die biegsame Displays mit sich bringen, bieten Polymer-basierte Materialien aufgrund ihrer Eigenschaften als funktionelle Werkstoffe hohes Potential.

Derzeit ist das Biegen oder Falten der OLED-Displays noch auf Radien von einigen Millimetern beschränkt. Entwicklungsspielraum bieten deshalb vor allem jene Komponenten der Displays, die nicht biegsam sind, zu denen vorrangig die Elektroden-Materialien zählen. Werden in Zukunft diese nicht biegsamen Bauteile durch biegsame Alternativen ersetzt, sind voll biegsame oder sogar dehnbare Displays denkbar. Somit könnten Produkte, die heute noch wie *Science-Fiction* erscheinen, bald realisierbar werden. Sei es das Lesen der morgendlichen Nachrichten auf dem im Jackenärmel integrierten Display oder das in die Hosentasche Stopfen des vollverformbaren, gänzlich transparenten Foliendisplays mit integrierter Photovoltaik und gedruckten Drähten. Die Herausforderung für die Realisierung solcher futuristischen Technologien liegt in der interdisziplinären Erforschung von Materialien und deren intelligenter Kombination. Elektrisch leitfähige Polymere, welche sowohl funktionelle als auch verarbeitungsrelevante Eigenschaften in sich vereinen, werden in dieser Hinsicht als Hoffnungsträger dieser Technologien gehandelt.

Das Feld der konjugierten und elektrisch leitfähigen Polymere hat seit ihrer Entdeckung Ende der 70er Jahre eine große Vielzahl an Strukturen hervorgebracht und strebt weiterhin nach neuen, stets leistungsfähigeren Materialien. Der Beitrag der Chemie liegt klar im Design und der Herstellung immer neuer Polymere, jedoch auch in der Entwicklung von innovativen Syntheseverfahren, um technisch relevante Spezifikationen besser erfüllen zu können. Bis auf einige Ausnahmen haben die hohen Ansprüche an die Reinheit, Lebensdauer und Verarbeitbarkeit der in OLEDs verwendeten Materialien, den Einsatz von Polymer-basierten Lösungen stark eingedämmt. Poly-Kreuzkupplungs-Reaktionen wie die SUZUKI-Polykondensation erweisen sich vorrangig als wertvolle Instrumente im Forschungsumfeld, haben jedoch vergleichsweise selten eine große Bedeutung bei der Herstellung technisch relevanter Materialien.⁷ Die Weiterentwicklung der Syntheseverfahren zur Herstellung konjugierter Polymere könnte somit nicht nur neuen Materialien den Weg aus der Forschung in die Anwendung ebnen, sondern zu kosten- und energieeffizienteren Verfahren beitragen.

2. Zielsetzung

Konjugierte Polymere sind aufgrund ihrer besonderen halbleitenden Eigenschaften und ihrer guten Verarbeitbarkeit wertvolle Kandidaten für die Entwicklung und Verbesserung von optoelektronischen Bauteilen wie OLED-Displays und OPVs (organischer Photovoltaik). Die SUZUKI-Polykondensation (SPC) ist dabei bereits ein beliebtes Werkzeug der modernen Polymersynthese und konnte für die Herstellung diverser Poly(phenylene) sowie heteroaromatischer konjugierter Polymere eingesetzt werden. Seit den ersten Kreuzkupplungsbasierten Polymerisationen nach dem Prinzip einer AA/BB-Typ-Polykondensation wurde die SPC über A/B-Typ Reaktionen bis hin zur Katalysatortransfer-Polymerisation (CTP) stetig weiterentwickelt. Dennoch liegt die Entwicklung von Poly(phenylen)-basierten Funktionspolymeren im Vergleich zu den Poly(thiophen)- und Poly(*para*-phenylen-vinyl)-basierten Polymeren zurück. Obgleich durch die CTP deutliche Schritte zu mehr Kontrolle über die Produkte und gar komplexen Polymerarchitekturen gemacht wurden, besteht noch oft Verbesserungsbedarf in Hinsicht auf die Molekulargewichte der synthetisierten Polymere. Weitere Herausforderungen liegen in langen Reaktionszeiten von bis zu mehreren Tagen und dem Auftreten von Nebenreaktionen, die mitunter auch den langen Reaktionszeiten zuzuschreiben sind. Die grundlegende Problematik der SPC lässt sich auf ihren Stufenwachstumscharakter zurückführen, der im Vergleich zum Kettenwachstum die kontrollierte Synthese hochmolekularer Materialien erschwert. Einige Versuche, die angesprochenen Probleme durch die Verwendung von Mikrowellenstrahlung (μ W) zur Erwärmung der Reaktionsgemische zu überkommen, konnten bereits vielversprechende Ergebnisse zeigen. Es lässt sich jedoch eindeutig feststellen, dass die Mikrowellenerwärmung trotz ihrer großen Vorteile bei der Reaktionsführung, ein Nischendasein in chemischen Laboratorien führt.

Diese Arbeit setzt an eben diesem Punkt an. Es gilt, die Chancen und den Nutzen der Mikrowellenerwärmung in Verbindung mit modernen homogenen Katalyseverfahren in der A/B-Typ-SPC von Poly(phenylen)-basierten Polymeren zu evaluieren. Der Fokus liegt dabei auf der Erhöhung der in der SPC darstellbaren Molekulargewichte durch das Herbeiführen eines Kettenwachstums und damit einhergehend auf einer Zunahme der Kontrolle über die Reaktion. Hinzukommend ist eine Effizienzsteigerung der Reaktion durch die Eindämmung von Nebenreaktionen und die Verringerung von Reaktionszeiten wünschenswert.

Anfänglich liegt das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf grundlegenden Fragestellungen der Synthese und der Entwicklung einer robusten Methode zur Polymerisation von Poly-(*para*-phenylen) (PPP) unter Zuhilfenahme von Mikrowellenstrahlung. Hierbei stehen Parameter wie Temperatur, Reaktionszeit sowie verwendete Reagenzien im Mittelpunkt. Zentrale Bedeutung

ist den verwendeten Katalysatoren zuzuschreiben, deren maßgebende Rolle eingehend untersucht wird. Des Weiteren ist die Entwicklung einer geeigneten Strategie zur Analyse der dargestellten Polymere fundamental. Aufgrund ihres hohen Auflösungsvermögens wird in diesem Sinne die MALDI-TOF-Massenspektrometrie in Verbindung mit der Größenausschluss-Chromatographie zur detaillierten Charakterisierung der Polymere hinsichtlich ihrer Molekulargewichte, Polydispersitäten und Terminierungsmuster eingesetzt.

Ausgehend von der entwickelten Methode zur Verwendung von Mikrowellenerwärmung befasst sich diese Arbeit weiterhin mit dem Einsatz spezieller Katalysatorsysteme:

Zum einen werden dazu multidentate Katalysatoren verwendet, die auf Dendrimeren oder Polymer-basierten Architekturen und Aggregaten beruhen. Zu Beginn stehen daher die Synthesen dieser definierten Grundgerüste im Vordergrund. Sowohl konvergente als auch divergente Routen zur Synthese von Dendrimeren, aber auch Poly(isopren)-basierte Strukturen werden dabei untersucht. Darauf aufbauend gilt es, eine Phosphinierungsstrategie zu entwickeln, anhand welcher es möglich ist, die generierten Grundgerüste in Peripheriefunktionalisierte multidentate Phosphinliganden zu überführen. Da sich die koordinativen Eigenschaften dieser Liganden maßgeblich auf ihr späteres Katalyseverhalten auswirken, werden deren Palladium(0)-komplexe eingehend untersucht. Eine detaillierte Beschreibung der Komplexe wird dabei anhand von NMR-Spektroskopie-basierten JOB-Plots vorgenommen. Diese Katalysatoren werden schlussendlich in der μ W-SPC eingesetzt, um ihren Einfluss auf die Polymerisation zu ermitteln und nach Möglichkeit einen positiven Dendrimer-Effekt oder einen Kettenwachstums-Charakter der Polymerisation nachzuweisen.

Neben der multizentrischen Katalyse wird untersucht, ob der Ablauf eines Katalysatortransfer-Mechanismus unter den Bedingungen der μ W-SPC möglich ist und somit beide Methoden vereint werden können. Aufgrund der eingeschränkten Auswahl an Katalysatoren, die in der CTP und den harschen Bedingungen der μ W-SPC eingesetzt werden können, kommt der besonders stabile NHC-basierte PEPPSI-*iPr* Katalysator zum Einsatz. Da es sich bei der CTP um einen strikten Kettenwachstums-Mechanismus handelt, liefern Endgruppenanalysen wertvolle Informationen über den Ablauf der Polymerisation. Dementsprechend ist es das Ziel, das Wachstum nach dem Mechanismus der CTP durch gezielte Modifikation der Kettenenden mit Inhibitoren und funktionellen Initiierungsreagenzien nachzuweisen.

Im folgenden Kapitel wird zunächst ein Überblick über die theoretischen Grundlagen und den aktuellen Stand der Forschung zentraler Aspekte dieser Arbeit gegeben. Dieser dient als Basis für das Verständnis der Ergebnisse dieser Dissertation sowie deren Diskussion, auf die nachfolgend eingegangen wird.

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung

3.1. Leitfähige Polymere und ihre Anwendung

Am 10. Oktober 2000 beschloss die Königliche Schwedische Akademie der Wissenschaften, den Nobelpreis für Chemie gemeinsam an Alan J. HEEGER, ALAN G. MACDIARMID und HIDEKI SHIRAKAWA für die Entdeckung und Entwicklung von leitenden Polymeren zu verleihen.⁸ Die Bedeutung seiner Entdeckung maß A. J. HEEGER der einzigartigen Vereinigung von Eigenschaften bei, die kein anderes bis dahin bekanntes Material aufweisen konnte.⁹ Die Vereinigung von metallischen Eigenschaften mit denen von Polymeren inspirierte eine Vielzahl von heutigen Anwendungen, wie organische Licht-emittierende Dioden (OLEDs)¹⁰⁻¹³, Feldeffekt Transistoren (OFETs),^{14, 15} Photovoltaik Zellen (OPVs)¹⁶⁻¹⁹ und Lasern^{20, 21}. Neben der Entwicklung dieser Technologien ist es durch leitfähige Polymere möglich geworden, die fundamentalen Mechanismen elektrischer Leitfähigkeit organischer Moleküle zu studieren und in Folge dessen Materialien mit exzellenten sowie maßgeschneiderten Eigenschaften zu synthetisieren.

Die 1. Generation leitfähiger Polymere stellt Polyacetylen (PA) dar, welches durch frühe Arbeiten von SHIRAKAWA mittels ZIEGLER-NATTA-Polymerisation von Acetylen in seiner *cis*- sowie *trans*-Konfiguration erhalten werden konnte.²² Die kupferfarbenen bzw. silbrigen Polymerfilme wiesen jedoch zur Ernüchterung ihrer Entdecker nicht die erhoffte elektrische Leitfähigkeit auf, die sich aus der Konjugation von π -Elektronen ergeben sollte. Die Behandlung der Polymere mit Chlor-, Brom- sowie Iod-Dämpfen verhalf schlussendlich dem Material, die gewünschten Eigenschaften zu zeigen, sodass sich die Leitfähigkeit des als Isolator einzustufenden *trans*-PA's um das 10 Millionenfache erhöhte.²²

Die elektronische Struktur von π -konjugierten Polymeren ergibt sich aus der sp^2p_z -Hybridisierung der Kohlenstoffatome der Wiederholungseinheiten. Der sp^2 -Anteil dieser Hybridisierung ist für die Ausbildung von σ -Bindungen verantwortlich, die das polymere Gerüst zusammenhalten und ihm seine Struktur geben. Die charakteristischen halbleitenden Eigenschaften ergeben sich hingegen aus dem p_z -Anteil der Wellenfunktion, der dafür sorgt, dass sich orthogonal zur Bindungsebene stehende π -Orbitale ausbilden. Die lineare Kombination dieser p_z -Orbitale führt zur Ausbildung eines quasikontinuierlichen π -Bands, wobei die Anzahl der beteiligten Kohlenstoffatome und der ausgebildeten Energieniveaus einander entsprechen. Zusätzlich kommt es zu einer Aufspaltung des π -Bands in ein bindendes π -Band, welches von Elektronen besetzt ist, sowie ein unbesetztes antibindendes π^* -Band. Der höchste besetzte Energiezustand des π -Bands sowie der niedrigste unbesetzte Energiezustand des π^* -Bands werden weiterhin jeweils als *highest occupied molecular orbital* (HOMO) bzw.

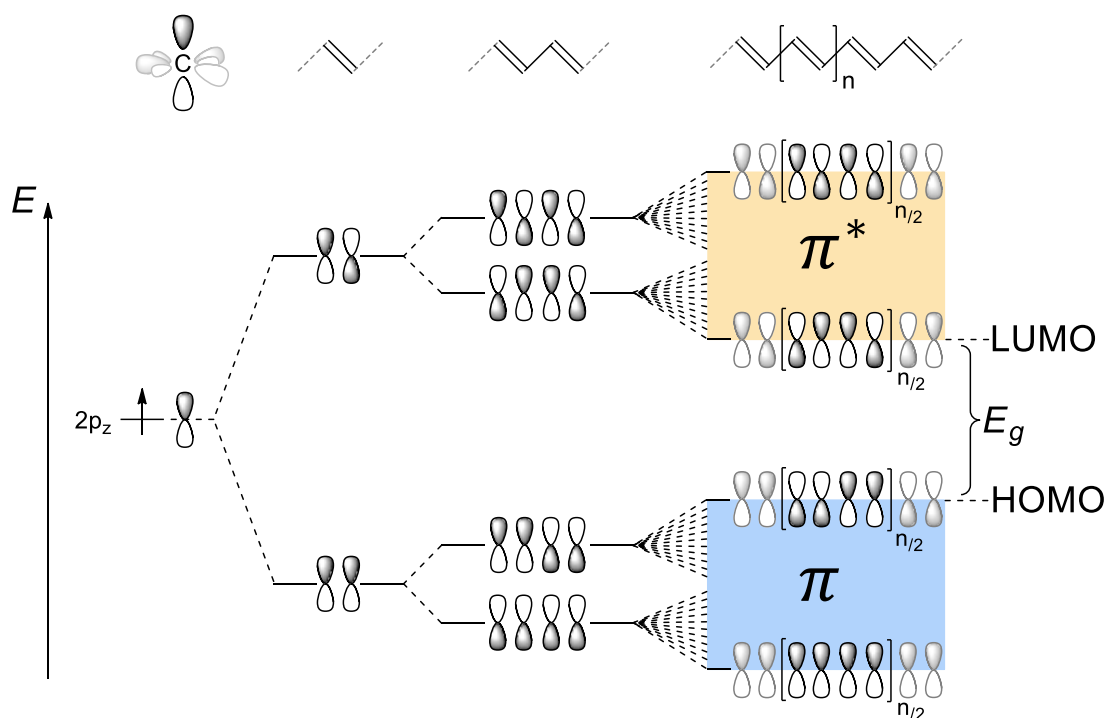


Abbildung 3.1 Lineare Kombination der $2p_z$ -Orbitale von *trans*-PA unter Ausbildung eines aufgespaltenen π -Bands. Das energetisch höchstliegende Molekülorbital des π -Bands wird als HOMO, das energetisch niedrigste Molekülorbital des π^* -Bands als LUMO bezeichnet.

lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) bezeichnet (siehe **Abbildung 3.1**). Diese Molekülorbitale sowie die dazwischenliegende Bandlücke bestimmen die elektronischen Eigenschaften des betrachteten Materials.⁹

Konjugierte Polymere zeigen in ihrem Grundzustand keine elektrische Leitfähigkeit. Durch *doping* – dem Einbringen eines Ladungsträgers in das Material – kann diese Eigenschaft allerdings herbeigeführt werden. Je nach betrachtetem organischem Halbleiter handelt es sich bei den stabilen Ladungsträgern um Solitonen, Polaronen oder Bipolaronen, die über mehrere Wiederholungseinheiten delokalisiert vorliegen können und sich vorwiegend entlang einer einzelnen Polymerkette fortbewegen. Hierbei spielt Unordnung eine bedeutende Rolle. Während in der Polymerkette starke Wechselwirkungen herrschen, wirken zwischen den Ketten nur schwache Kräfte, wie beispielsweise Van-der-Waals-Kräfte. Bereits kleine konformationelle Änderungen oder die polymertypische Knäuelbildung führen dazu, dass die Kohärenz zwischen Ketten aufgehoben wird und die π -Elektronen-Wellenfunktion auf die Einzelkette lokalisiert wird. Aufgrund der sich daraus ergebenden Anisotropie, verhalten sich diese Stoffe wie 1-D-Materialien. Liegen die Ketten aufgrund extrinsischer Orientierung, von Teilkristallinität oder zufälliger Anordnung, parallel zueinander vor, kann eine Übertragung von Ladungsträgern zwischen den Ketten stattfinden. Diese wird als *hopping* bezeichnet und ist dafür verantwortlich, dass trotz der endlichen Länge der einzelnen Polymerketten eine makroskopische Leitfähigkeit der Materialien beobachtet werden kann.^{9, 23}

Ausgehend von den Erkenntnissen aus den anfänglichen Studien des PA's wurde die 2. Generation halbleitender Polymere entwickelt zu denen unter anderem Poly(*para*-phenylen) (PPP)²⁴, Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV)²⁵⁻²⁷, Poly(thiophen) (PT)²⁸⁻³¹ und Poly(anilin) (PANI)³² gehören. Charakteristisch für diese Polymere ist, dass sie zum einen aus (hetero-)aromatischen Bausteinen aufgebaut und zum anderen zumeist mit Alkyl(oxy)-Resten substituiert sind (siehe **Abbildung 3.2**). Durch diese Substitution können einerseits die anwendungsrelevanten physikalischen Eigenschaften der Polymere beeinflusst, andererseits eine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die Schmelzbarkeit gewährleistet werden. Besonders letztere Eigenschaften sind für die Verarbeitung und die Bauteilfertigung von Relevanz, weswegen dieser Entwicklungsschritt den Polymeren den Weg in die technische Anwendung ebnete. Die kontinuierliche Verbesserung der Polymerisationsmethoden, das Einbringen neuer unbekannter Motive und die Entwicklung immer komplexerer Strukturen führte schlussendlich zu den leitfähigen Polymeren der 3. Generation. Diese Polymere umfassen insbesondere Donor-Akzeptor Polymere mit engen Bandlücken, die sich exzellent für den Einsatz in OPVs eignen. Die große Vielfalt an verfügbaren Strukturmotiven zusammen mit Computer-basierten Berechnungen machen es heute außerdem möglich, die Lage der Bandkanten von Materialien gezielt einzustellen und für ihren spezifischen Einsatz anzupassen.³³ Dadurch können die Funktionen von Bauteilen anhand von aufeinander abgestimmten Multischichtaufbauten drastisch verbessert oder sauerstoffstabile Polymere, wie das PCDTBT, generiert werden.³⁴

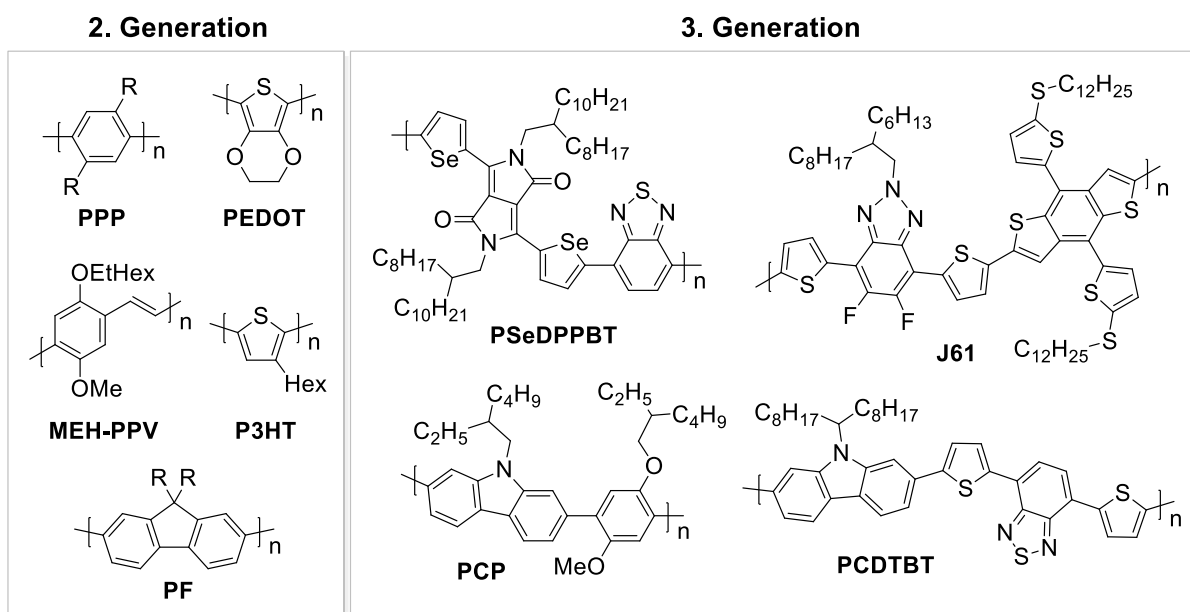


Abbildung 3.2 Auswahl technisch relevanter leitfähiger Polymere der 2. Generation (links) sowie Donor-Akzeptor-Systeme der 3. Generation (rechts).

3.2. Die Familie der Poly(phenylene)

Als Poly(phenylene) werden jene Polymere bezeichnet, die aus direkt miteinander verbundenen benzoiden aromatischen Bausteinen in der Hauptkette des Polymers aufgebaut sind. Poly(*para*-phenylen) (PPP), welches aus 1-4-verknüpften Benzolringen (sog. *para*-Phenylen) aufgebaut ist, kann als das einfachste Beispiel für die Gruppe der Poly(phenylene) betrachtet werden.²⁴

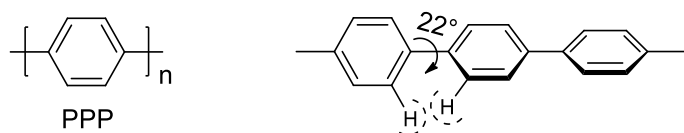
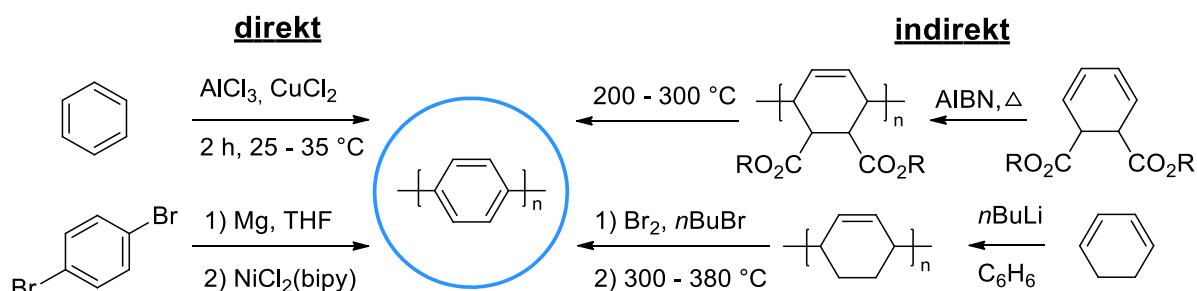


Abbildung 3.3 Wiederholungseinheit von PPP (links) und durch sterische Wechselwirkung verursachte Verkipfung der Phenylringe zueinander (rechts).

Obwohl sich Forscher verbesserte halbleitende Eigenschaften des PPP's gegenüber dem zuvor entdeckten PA erhofften, stellte sich heraus, dass PPP mit einer elektrischen Leitfähigkeit zwischen $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ (undotiert) bis 10^2 S cm^{-1} (dotiert) ein äußerst schlechter Halbleiter ist.³⁵ Die heute bekannte Ursache für dieses unerwartet schlechte Verhalten ist auf die in **Abbildung 3.3** dargestellte Verkipfung der einzelnen Wiederholungseinheiten von ca. 22° zueinander zurückzuführen, die maßgeblich von Wechselwirkungen der *ortho*-Protonen verursacht wird.³⁵ Durch die fehlende Koplanarität der Ringe zueinander und der daraus resultierenden fehlenden Überlappung der p_z -Orbitale kommt es nicht zu der Ausbildung von konjugierten π -Systemen. Zudem handelt es sich bei PPP um ein unlösliches und nicht schmelzbares Polymer, weswegen die Verarbeitung des Polymers kaum realisierbar ist. Die isomeren *ortho*- und *meta*-Phenylene lassen sich hingegen besser verarbeiten, da intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Ketten aufgelöst werden.²⁴ Die Synthese unsubstituierter PPPs kann sowohl über direkte als auch indirekte Routen erfolgen. Bei den direkten Routen werden die Phenyleneinheiten beispielsweise oxidativ oder über metallierte Zwischenstufen miteinander verknüpft. Bei den indirekten Routen werden zunächst sogenannte Präpolymere synthetisiert, welche anschließend polymeranalog und zumeist bei harschen Bedingungen zu dem Zielpolymer umgesetzt werden (siehe **Schema 3.1**).



Schema 3.1 Direkte und indirekte Syntheserouten für unsubstituiertes PPP.²⁴

Durch das Einbringen von Seitenketten in die Wiederholungseinheit können lösliche und schmelzbare Polymere erhalten werden, weswegen diese substituierten Phenylene den Großteil der heute verwendeten Polymere darstellen. Ihre Anwendung finden Poly(phenylene) und deren Copolymere aufgrund ihrer intrinsischen Rigidität, hohen thermischen und chemischen Beständigkeit sowie zum Teil hervorragenden Zugdehnungseigenschaften.^{36, 37} Im Vordergrund stehen Applikationen in Spezialanwendungen, wie der Zahnmedizin, der Herstellung orthopädischer Implantate, als leichte Alternativen für Metallbauteile, als Materialien in der Kryotechnik oder als Bausteine in der Nanotechnologie (siehe **Abbildung 3.4**).³⁸⁻⁴²

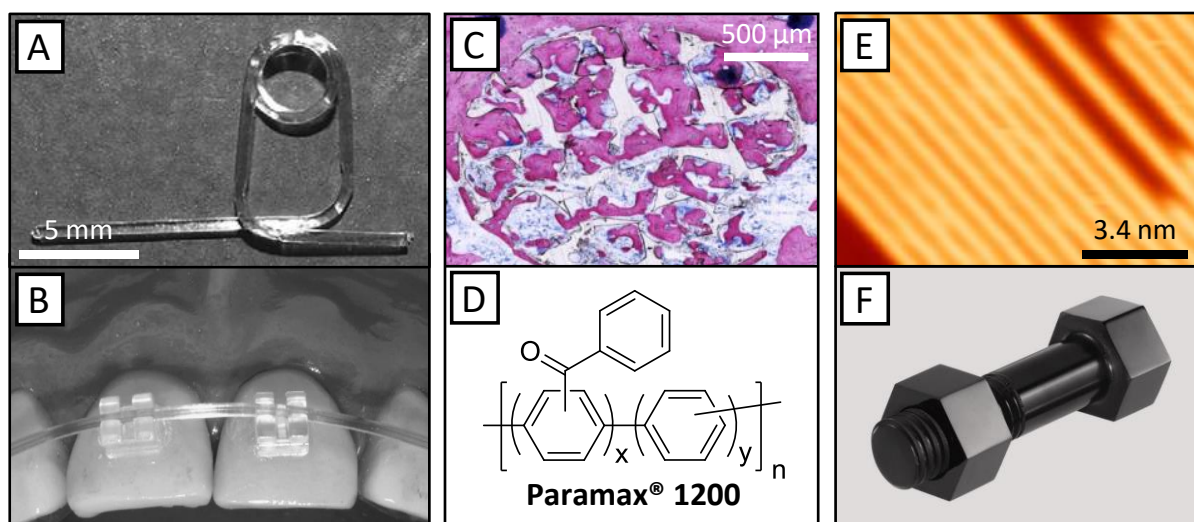


Abbildung 3.4 A) Orthodontischer Draht aus einem Poly(phenylen)-basierten Thermoplasten und B) dessen Anwendung in einer Zahnsperre.³⁹ C) Histologischer Schnitt eines Knochenimplantats aus porösem PrimoSpire® SRP (*self-reinforced polyphenylene*) (hell), in dessen Poren die Bildung von neuem Knochengewebe (pink) zu beobachten ist.⁴⁰ D) Struktur des kommerziell erhältlichen SRPs Paramax® 1200 in Anlehnung an die Literatur.⁴³ E) Topographie von einzel-aufgelösten Nanodrähten aus unsubstituiertem PPP mittels Rastertunnelmikroskopie (STM).³⁸ F) Aus Tecamax® gefertigte Schraube samt Mutter.³⁶ Mit Genehmigungen der American Association of Orthodontists (Copyright © 2011), der Acta Materialia Inc. (Copyright © 2018), der American Chemical Society (Copyright © 2017) sowie der Ensinger GmbH übernommen und bearbeitet.

Ebenso können Poly(phenylen)-Derivate in zukunftssträchtige Technologien wie biegsamen und druckbaren OLEDs und OPVs eingesetzt werden.^{44, 45} Dafür ist es jedoch unter anderem notwendig, dass die Polymere gute Leitfähigkeiten, maßgeschneiderte Bandlücken oder Donor-Akzeptor-Eigenschaften aufweisen. Die Leitfähigkeit von Poly(phenylenen) kann stark verbessert werden, indem benachbarte Phenyleneinheiten miteinander verbrückt und somit planarisiert werden. Je nach Grad der Verbrückung werden die Polymere als Poly(fluorene), Poly(indenofluorene) oder *Ladder type*-PPPs bezeichnet. Im weiteren Sinne können auch Polymere erweiterter Ringsysteme und Heteroatom-funktionalisierter Monomere als

Poly(phenylene) aufgefasst werden. Polymere wie Poly(benzothiadiazole), Poly(*N*-alkylcarbazole) oder Poly(phenanthrene) besitzen ihrerseits wertvolle Eigenschaften und finden daher Einsatz in Zukunftsmaterialien und -technologien.^{16, 46-49}

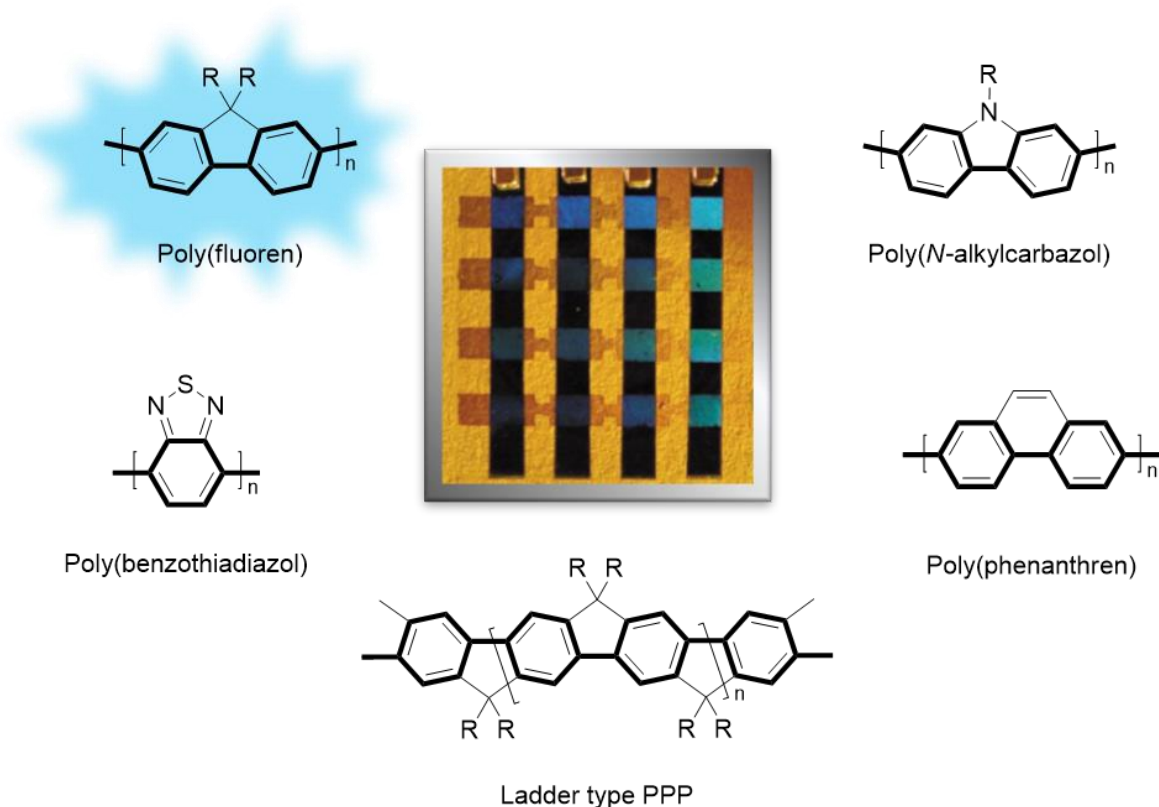


Abbildung 3.5 Übersicht verschiedener verbrückter sowie Heteroatom-funktionalisierter Poly(phenylen)-Derivate. Mittig: Testpixel einer Poly(fluoren)-basierten Polymer-basierten lichtemittierenden Diode (PLED).⁴⁸ Mit Genehmigung von Macmillan Magazines Ltd (Copyright © 2000) übernommen und bearbeitet.

Heute sind zumeist komplexere Poly(phenylene) von technischem Interesse, bei deren Synthese zum Teil die Anwesenheit von funktionellen Gruppen berücksichtigt werden muss, spezielle Kettenarchitekturen generiert werden sollen oder hohe Molekulargewichte angestrebt werden. Kreuzkupplungsreaktionen haben sich deshalb als besonders wertvolle Methoden durchgesetzt und stellen bei der Synthese von konjugierten Polymeren die Methode der Wahl dar.

In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen der Kreuzkupplungsreaktionen am Beispiel der Suzuki-Kupplung, welche einen Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit bildet, näher vorgestellt.

3.3. Die SUZUKI (Poly)-Kondensation

Der Nobelpreis für Chemie wurde im Jahr 2010 gemeinsam an RICHARD F. HECK, EI-ICHI NEGISHI und AKIRA SUZUKI für die Entwicklung von Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen vergeben.³⁶ Die nach ihren Entdeckern benannten SUZUKI-, HECK- und NEGISHI-Reaktionen sind neben weiteren Kreuzkupplungsreaktionen wie der SONOGASHIRA-, der KUMADA- und der STILLE-Kupplung, unabdingbare Methoden der organischen Chemie zur C-C-Bindungsgenerierung geworden. Im Zeitraum von 2001 bis 2010 wurden mehr als 15 000 Patente und Publikationen zu diesen Reaktionen veröffentlicht, wobei sich fast die Hälfte mit der SUZUKI-Kupplung befasst.⁵⁰ Die Vorteile der SUZUKI-Kupplung ergeben sich vor allem durch die Bor-basierten Transmetallierungsreagenzien, da diese gegenüber Luft und Wasser stabil sind und eine große Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen. Des Weiteren können SUZUKI-Kupplungen unter milden Bedingungen und in großen Maßstäben durchgeführt werden. Die Synthese des in der Krebstherapie eingesetzten Wirkstoffs Crizotinib kann so beispielsweise in einem 20 Kg Maßstab durchgeführt werden.^{51, 52}

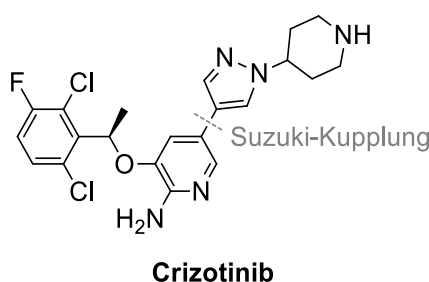
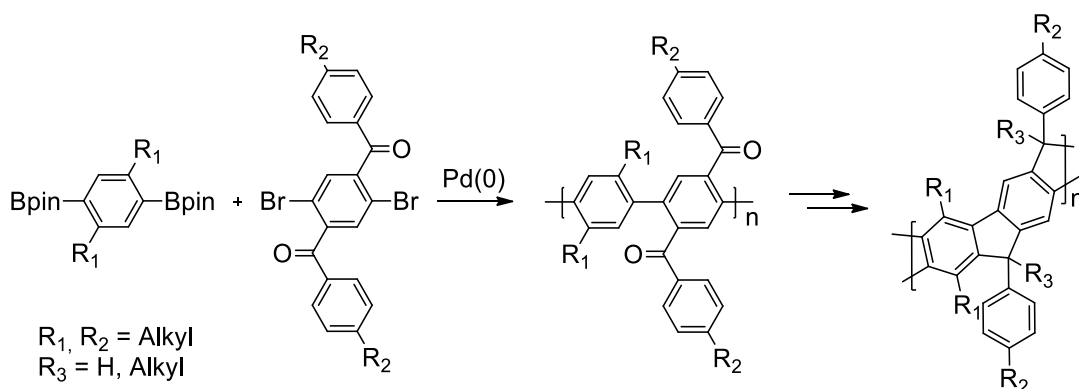


Abbildung 3.6 In der Therapie von Bronchialkarzinomen eingesetzter Wirkstoff Crizotinib.⁵¹

Die SUZUKI-Kupplung wird dazu genutzt, eine C-C-Bindung zwischen einem (Pseudo-)Halogenid-funktionalisierten und einem zweiten Baustein aufzubauen, der ein Bor-basiertes Transmetallierungsreagenz trägt. Diese Reaktion wird durch den Einsatz eines Palladium-Katalysators ermöglicht, bedarf zudem der Verwendung einer Base und lässt sich in drei Schritte unterteilen: Die oxidative Addition (OA), die Transmetallierung (TM) sowie die reduktive Eliminierung (RE).

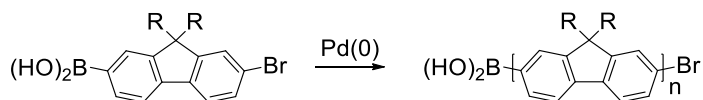
Wie bereits aufgeführt, ist für das Ablaufen der Reaktion ein aktivierter Pd(0)-Katalysator nötig, welcher entweder durch Ligandendissoziation aus einer koordinativ gesättigten und dadurch inaktiven Pd(0)-Spezies, oder durch Reduktion eines Pd(II)-Komplexes erhalten werden kann. Typische Katalysatoren in der SUZUKI-Kupplung stellen hierbei Aryl- sowie Alkyl-Phosphin-Palladium-Verbindungen wie $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Pd}(\text{P}(o\text{-Tol})_3)_2]$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ oder $[\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2]$ dar. Diese können entweder als fertiger Komplex eingesetzt werden oder *in situ* aus einer Palladiumquelle wie $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ oder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und dem entsprechenden Phosphinliganden

analog zu anderen Polykondensationen zwischen zwei Fällen unterschieden werden: Der AA/BB-Typ- und der A-B-Typ-Polymerisation. Bei der AA/BB-Typ-SPC werden zwei Comonomere eingesetzt, wobei das eine ein Dihalogenid ist (AA) und das andere zweifach das Transmetallierungsreagenz trägt (BB) (siehe **Schema 3.3**). Diese Polymerisation hat den bedeutenden Vorteil, dass die Synthese der Monomere im Vergleich zu A-B-Typ Monomeren häufig weniger komplex ist. Zudem können durch den Einsatz ungleicher Kupplungspartner streng alternierende Polymere erhalten werden, welche beispielsweise Donor-Akzeptor-Eigenschaften haben und somit für die Entwicklung von OPVs von großer Bedeutung sind. Das größte Problem der AA-BB-Typ-Polykondensation ist jedoch die starke Abhängigkeit der erzielbaren Molekulargewichte vom Umsatz der Reaktion, welcher nur bei exakt stöchiometrischen Verhältnissen beider Reaktionspartner auf nahe 100 % getrieben werden kann.



Schema 3.3 Synthese eines *ladder type* PPP's mittels AA/BB-Typ-SPC und Anellierung in Anlehnung an die Literatur.⁵⁹

Im Gegensatz dazu kommt bei der A-B-Typ-SPC nur ein Monomer zum Einsatz, welches gleichzeitig ein Halogenid und ein Transmetallierungsreagenz trägt (siehe **Schema 3.4**). Durch die intrinsisch gegebene ideale 1:1-Stöchiometrie der funktionellen Gruppen ist der Verlauf der Reaktion weniger fehlerabhängig, jedoch mit einem erhöhten synthetischen Aufwand bei der Herstellung des Monomers verbunden. Obwohl es sich bei der AB-Typ-SPC noch immer um eine Schrittwachstumsreaktion handelt, konnte durch den Einsatz bestimmter Katalysatoren ein kettenwachstumsähnlicher Mechanismus – die sogenannte Katalysator-transfer-Polymerisation (*catalyst transfer polymerization*, CTP) – erzwungen werden. Die Entwicklung der CTP stellt ein neues potentes Werkzeug in der Synthese konjugierter Polymere dar und wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

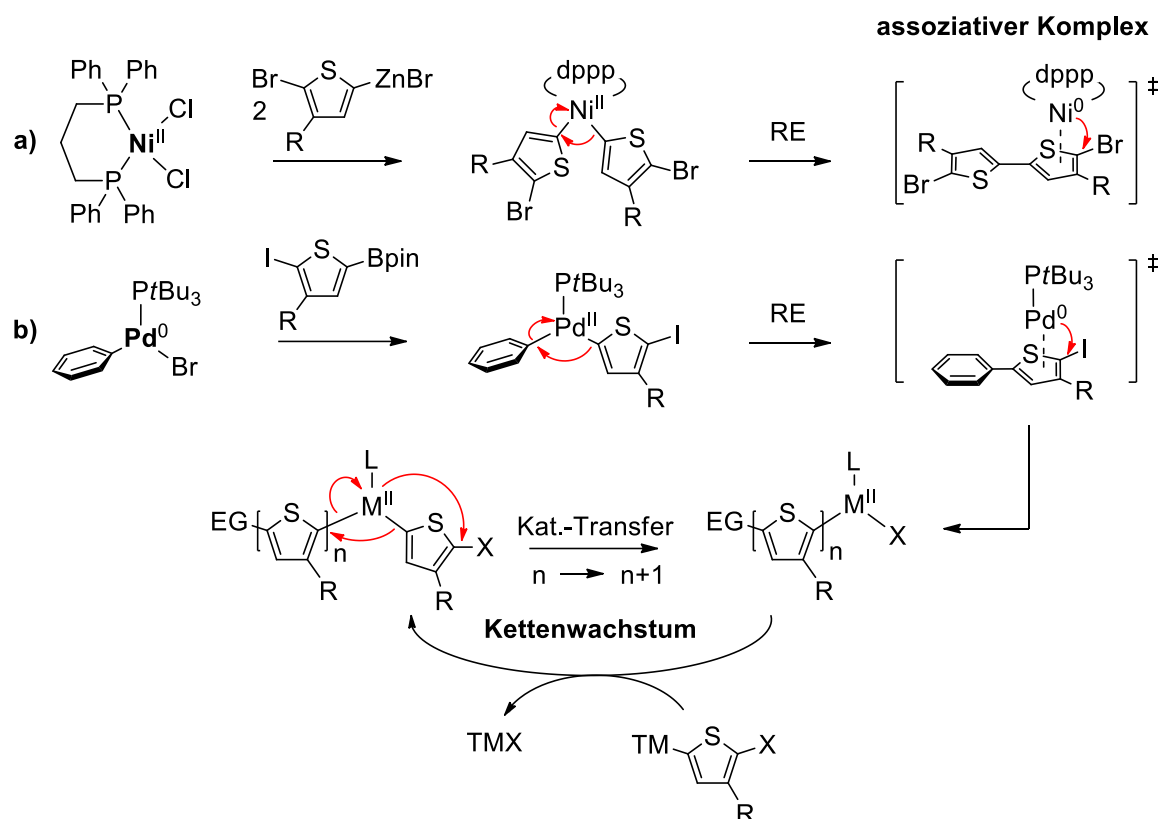


Schema 3.4 Synthese eines Poly(fluorene)s mittels AB-Typ SPC.

3.4. Katalysator-Transfer Polymerisation

Mit der tiefgründigen Erforschung der Eigenschaften von konjugierten Polymeren und deren Verhalten in der technischen Anwendung, erweitern sich stets die Anforderungen, welche an sie gestellt werden. Aus der Notwendigkeit heraus, stets komplexere Polymere mit definierten Strukturen und Endgruppen sowie hohen Molekulargewichten herzustellen, werden die Methoden zur Herstellung dieser Spezialpolymere ständig weiterentwickelt und verbessert. Die Entwicklungen der CTP auf Basis der Polymerisation nach YAMAMOTO geht auf die Arbeiten von MCCULLOUGH⁶⁰ und RIECKE⁶¹ zurück, welche die ersten stereoregulären Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) durch Nickel-katalysierte KUMADA- und NEGISHI-Kupplung entwickelten. Anhand kinetischer Untersuchungen konnten in beiden Fällen charakteristische Eigenschaften von Kettenwachstumsreaktionen wie eine lineare Beziehung von Umsatz und Molekulargewichten festgestellt werden.⁶²⁻⁶⁴ YOKOZAWA et al. konnten zudem durch die Isolierung charakteristischer Produkte sowie dem Einbringen definierter Endgruppen den von MCCULLOUGH postulierten Mechanismus fundamentieren, dessen Schlüsselschritt eine migratorische Insertion des Monomers zwischen den Katalysator und die wachsende Polymerkette ist.^{62, 63} Bedingt dadurch, dass die Insertion als Wandern des Katalysators an das Ende der Polymerkette aufgefasst werden kann, wird dieser Schritt als Katalysator-Transfer bezeichnet.

Bei der CTP können ausschließlich AB-Typ Monomere eingesetzt werden. Zudem wird ein Katalysator benötigt, der am Anfang der Polymerisation *in situ* oder vor der Polymerisation *ex situ* aktiviert wird. Wird ein Katalysator der Art $[L_nMX_2]$ eingesetzt, kommt es zu Beginn der Polymerisation durch reduktive Eliminierung zu einer C-C-Bindung jener Kohlenstoffatome zweier Monomere, an denen das Transmetallierungsreagenz sitzt (siehe **Schema 3.5**). Kommen Katalysatoren des Typs $[Ar-L_nM-X]$ zum Einsatz, wird ebenfalls durch reduktive Eliminierung eine C-C-Bindung geknüpft, wobei der arylische Rest (Ar) als Endgruppe an ein Monomer-Molekül gebunden wird. In beiden Fällen kommt es durch die RE zur Bildung einer koordinativ untersättigten Katalysatorspezies, welche sofort einen assoziativen Komplex mit dem zuvor eliminierten Kupplungsprodukt bildet. Dieser assoziative Komplex reagiert weiter, indem das Metall in eine proximale C-X Bindung oxidativ addiert wird. Diese Abfolge der reduktiven Eliminierung, mit anschließender Ausbildung des assoziativen Komplexes und der darauffolgenden oxidativen Addition wird als Katalysator-Transfer bezeichnet. Der nun vorliegende, stabile Komplex kann durch weitere Transmetallierungs- und Katalysator-Transfer-Schritte Monomer anlagern, sodass es zu einem unidirektionalen Kettenwachstum kommt.



Schema 3.5 Mechanismus der NEGISHI-/SUZUKI-CTP von stereoregulärem **P3HT**. R = Hexyl; L = Ligand; M = Ni, Pd; X = Br, I; TM = ZnBr, Bpin; EG = Br, Ph. Die Initiierung des Kettenwachstums erfolgt a) durch Homokupplung des Monomers oder b) durch den Einsatz eines voraktivierten Katalysators. ^{62, 65}

Die Stärke der Bindung zwischen Metall und dem π -System im assoziativen Komplex ist für das Ablaufen der CTP essenziell. Ist der Komplex zu stabil, kommt es zu keiner Insertion in die C-X-Bindung und eine Propagation findet nicht statt. Ist er hingegen zu schwach, kann das Metall mit freiem Liganden wechselwirken und gegebenenfalls von der wachsenden Polymerkette dissoziieren bzw. auf freies Monomer oder andere Polymerketten übertragen werden. Häufig kommen daher Katalysatoren mit sterisch anspruchsvollen Liganden zum Einsatz, da diese das Metall zum einen räumlich abschirmen und zum anderen dazu tendieren, koordinativ untersättigte Komplexe auszubilden. Zudem muss der eingesetzte Ligand möglichst fest an das Metall gebunden sein, weswegen sich starke σ -Donatoren als gute Liganden in der CTP bewiesen haben. Der Beitrag des Metalls zu dem ausgebildeten π -Komplex ist jedoch ebenso bedeutend. Im Vergleich zu Palladium trägt Nickel eher zur Ausbildung dieser assoziativen Komplexe bei. Daher ist der Beitrag des Liganden anteilig als weniger gewichtig einzuschätzen, wodurch eine größere Auswahl an Liganden für die CTP geeignet ist. Die Auswahl der Liganden ist jedoch in beiden Fällen stark eingeschränkt, sodass für Palladium-katalysierte Reaktionen lediglich Komplexe mit PtBu_3 und NHC-Liganden geeignet sind und für Nickel-katalysierte Reaktionen zusätzlich dppe -, dppp - und 1,2-Bis(dialkylphosphinoethyl)-Ni-Komplexe zur Liste der Katalysatoren hinzugefügt werden können.⁶⁶

Poly(phenylene) konnten in der CTP bereits unter KUMADA- oder SUZUKI-Bedingungen polymerisiert werden. PPPs konnten als Homopolymere mit Molekulargewichten bis hin zu $M_n = 22\,000\text{ g mol}^{-1}$ ($\bar{D} = 2.71$) im Fall der SUZUKI-CTP⁶⁷ und $M_n = 35\,000\text{ g mol}^{-1}$ ($\bar{D} = 1.27$) bei der Kumada-CTP⁶⁸ erhalten werden. Blockcopolymere mit Poly(phenylen)-Blöcken wie beispielsweise PF-*b*-PPP, P3HT-*b*-PPP, P3HT-*b*-PF und P3HT-*b*-PFBT konnten ebenfalls unter CTP-Bedingungen erhalten werden und sind aufgrund ihrer Donor-Akzeptor-Eigenschaften und ihrer Fähigkeit, separierte Mikrophasen auszubilden, interessante Materialien für die Anwendung in *Bulk-heterojunction*-OPVs.^{65, 67, 69} Das meistverwendete Katalysatorsystem, das für die SUZUKI-CTP eingesetzt wird, ist der bereits gezeigte Pd-Katalysator [Ph-Pd(PtBu₃)-Br], welcher einen Phenylrest auf das Kettenende der Polymere überträgt (siehe **Schema 3.5**). Allerdings wurden vereinzelt auch funktionelle Endgruppen wie geschützte Alkohole und Alkine, NMP-Initiatoren oder andererseits Fluoreszenzmarker mittels der entsprechenden initiiierenden Spezies als Endgruppe an Polymeren angebunden.⁷⁰⁻⁷⁴

3.5. Dielektrische Erwärmung mittels Mikrowellenstrahlung

Mikrowellenöfen sind aus dem Alltag bekannt und werden vorrangig dazu verwendet Lebensmittel zu erwärmen. Entscheidend ist hierbei die Anwesenheit von Wasser, welches aufgrund seiner Dipoleigenschaften mit der elektromagnetischen Mikrowellenstrahlung wechselwirken kann und schlussendlich Wärme erzeugt wird.⁷⁵

Grundsätzlich handelt es sich bei Wasser um einen Nichtleiter, ein sogenanntes Dielektrikum. Werden dielektrische Materialien einem elektrischen Feld ausgesetzt, kommt es auf molekularer Ebene zu Polarisation, welche entweder durch Verformung der Elektronenwolke der Moleküle oder durch Ausrichtung molekularer Dipole hervorgerufen wird. Die Relaxationszeit τ ist jene Zeit, nach welcher die im elektrischen Feld ausgerichteten Dipole wieder eine vollkommen zufällige Ausrichtung einnehmen. Die dielektrische Konstante ϵ_r (oder auch relative Permittivität) von Molekülen ist mit deren Polarisationsfähigkeit gleichzusetzen. Die dielektrische Konstante bei statischer Frequenz ϵ_s ist bei konstanter Temperatur hauptsächlich von der Struktur der Moleküle abhängig. Auf die Permittivität des Vakuums ϵ_0 bezogen, weisen unpolare Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol eine geringe statische Permittivität von 2.2 – 2.3 auf, wohingegen polare Lösungsmittel wie Ethanol oder Wasser statische dielektrische Konstanten von 25.7 bis hin zu 80.4 besitzen.⁷⁶ Werden die Moleküle einem Wechselfeld mit einer kleinen Frequenz ($\ll \tau^{-1}$) ausgesetzt, können sich die Dipole im Einfluss des äußeren Felds nahezu unverzögert ausbilden bzw. ausrichten. Dieser Vorgang erzeugt eine Änderung der elektrischen Flussdichte und führt zu einem um 90° (bzw. $\frac{\pi}{2}$) phasenverschobenen Verschiebungsstrom. Dieser steht orthogonal zum elektrischen

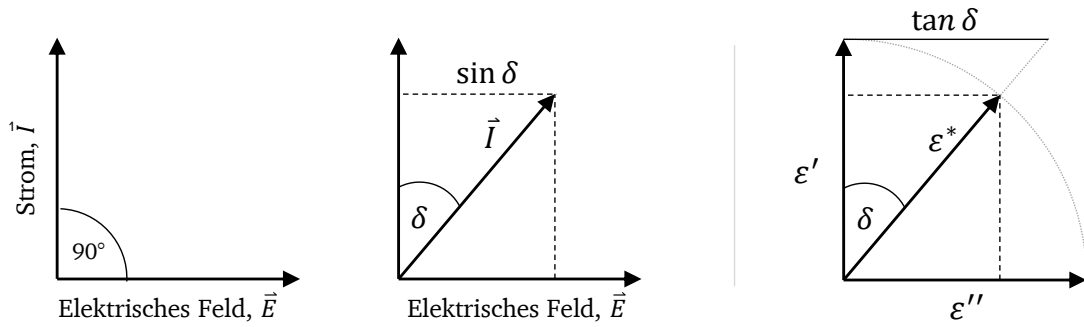


Abbildung 3.7 Links: Phasendiagramm eines idealen Dielektrikums bei dem die Energie ohne Verlust übertragen wird. Mitte: Phasendiagramm mit Phasenverschiebung δ , wodurch die Komponente $\vec{I} \cdot \sin \delta$ des Stroms und das elektrische Feld in Phase zueinander sind, was zu Dissipation führt. Rechts: Beziehung zwischen ε^* , ε' und ε'' mit $\varepsilon''/\varepsilon' = \tan \delta$. In Anlehnung an die Literatur⁷⁶, mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry übernommen und bearbeitet.

Feld, womit das Vektorprodukt $\vec{E} \times \vec{I} = 0$ beträgt und keine Wechselwirkung des Verschiebungsstroms mit dem elektrischen Feld hervorgerufen wird. Wird die Frequenz weiter erhöht ($\approx \tau^{-1}$), können die Moleküle der Oszillation des elektrischen Feldes nicht mehr folgen und es kommt zu einer nicht orthogonalen Phasenverschiebung δ . Der dadurch entstehende Beitrag von $\vec{I} \cdot \sin \delta$ führt zu einer Absorption von Energie aus dem elektrischen Feld, da beide in Phase zueinander sind. Dieser Term wird als dielektrischer Verlust bezeichnet und führt zur Erwärmung des Mediums. Weicht der Verlustwinkel δ deutlich von 90° ab, wird die relative Permittivität komplex und durch die **Gleichung (3.5.1)** beschrieben:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.5.1)$$

Hierbei wird die dielektrische Konstante durch den Realteil ε' beschrieben und der Verlustfaktor durch den imaginären Teil $i\varepsilon''$ ausgedrückt (siehe **Abbildung 3.7**). Das Verhältnis beider Größen wird als Energie-Dissipationsfaktor oder Verlusttangens bezeichnet (siehe **Gleichung (3.5.2)**). Für Materialien mit ähnlichen ε' -Werten ist diese Größe ein Parameter für deren Effizienz, Mikrowellenstrahlung in thermische Energie umzuwandeln.

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan \delta \quad (3.5.2)$$

Wird die Frequenz noch viel weiter erhöht ($\gg \tau^{-1}$), verhalten sich die Moleküle zunehmend wie unpolare Substanzen und richten sich nicht mehr nach dem angelegten Feld aus. Die Permittivität fällt auf den Wert ε_∞ ab. Der Maximalwert für ε'' wird dann erreicht, wenn ε' den Mittelwert zwischen ε_s und ε_∞ erreicht. Anhand der Frequenz, bei welcher dieser Mittelwert erreicht wird, kann die Relaxationszeit τ des Dielektrikums anhand der **Gleichung (3.5.3)** berechnet werden (siehe auch **Abbildung 3.8**).

$$\tau = \frac{1}{2\pi f(\varepsilon''_{\max})} \quad (3.5.3)$$

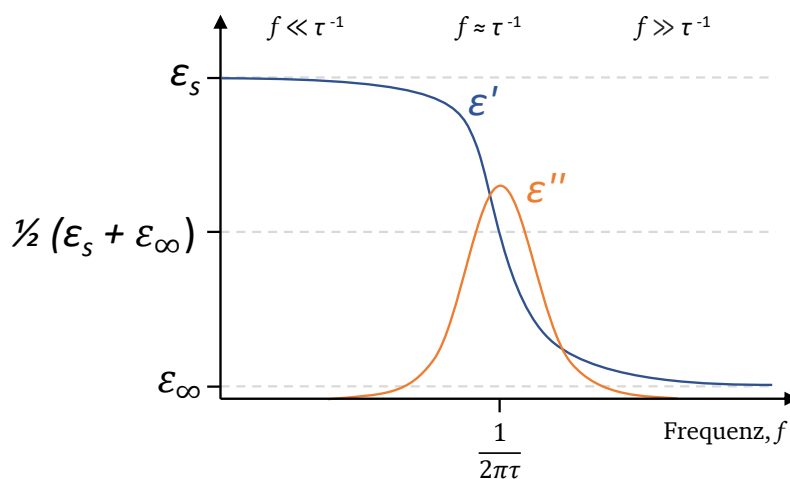


Abbildung 3.8 Permittivität ϵ' und Verlustfaktor ϵ'' in Abhängigkeit der Frequenz f . Bei Frequenzen, die deutlich kleiner bzw. größer als die reziproke Relaxationszeit τ^{-1} des Dielektrikums sind, ist keine Dissipation zu beobachten. Bei Frequenzen in der Größenordnung von τ^{-1} steigt der Verlustfaktor an und es kommt zu einer Erwärmung des Dielektrikums.

Zur Beschreibung der Umwandlung von Mikrowellenstrahlung in thermische Energie eines dielektrischen Materials müssen allerdings nicht nur dessen dielektrische, sondern auch die thermischen Eigenschaften betrachtet werden. Nach METAXAS *et al.* müssen daher die spezifische Wärmekapazität C und die Dichte ρ des betrachteten Stoffes sowie die Feldstärke des elektrischen Feldes E für diese Beschreibung herangezogen werden.⁷⁷ Die Heizrate als Änderung der Temperatur ΔT im Zeitintervall t ergibt sich damit nach **Gleichung (3.5.4)**.

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{f \epsilon_0 \epsilon'' \tan \delta |E|^2}{\rho C} \quad (3.5.4)$$

Die meisten Mikrowellenöfen erzeugen Mikrowellenstrahlung mit einer Frequenz von 2.45 GHz, was einer Wellenlänge von ca. 12 cm und einer Relaxationszeit von 65 ps entspricht. Die $\tan \delta$ -Werte bei 2.45 GHz einiger gängiger organischer Lösungsmittel sind in **Tabelle 3.1** zusammengefasst. Die Relaxationszeit von Molekülen ist temperaturabhängig, da es ihnen bei erhöhten Temperaturen aufgrund ihrer höheren Eigenbewegung schneller möglich ist, in einen ungeordneten Zustand überzugehen. Ist diese Relaxationszeit eines Moleküls (bei 2.45 GHz) größer als 65 ps, nimmt die Verlusttangente mit steigender Temperatur ebenfalls zu, sodass noch mehr Energie in Wärme umgewandelt wird. Dies führt schlussendlich zu einer positiven Rückkopplung und ist der Grund dafür, dass viele Lösungsmittel überhitzen.⁷⁸ Werden die Lösungsmittel in einem geschlossenen Raum erhitzt, ist es somit möglich, Temperaturen weit über dem Siedepunkt der Lösungsmittel zu erreichen. Ethanol, dessen Siedepunkt unter Normalbedingungen bei 79 °C liegt, kann so auf 164 °C bei einem Druck von 12 bar erhitzt werden.⁷⁶

Tabelle 3.1 Zusammenfassung von Permittivitäten ϵ' , Verlustfaktoren ϵ'' und Verlusttangens $\tan \delta$ gängiger organischer Lösungsmittel bei 2.45 GHz.⁷⁹ Angaben zu Relaxationszeiten τ sind auf Temperaturen von ^a 20 °C bzw. ^b 25 °C bezogen.^{76, 79}

Lösungsmittel	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$	τ / ps	Mikrowellenabsorption
Ethylenglycol	37	49.95	1.35	112.87 ^a	sehr gut
Dimethylsulfoxid	45	37.16	0.825	20.5 ^b	gut
Ethanol	24.3	22.87	0.941	170 ^a	gut
Methanol	32.6	21.48	0.659	51.5 ^a	gut
Wasser	80.4	9.89	0.123	9.04 ^a	mittel
1-Methyl-2-pyrrolidon	32.2	8.86	0.275	-	mittel
N,N-Dimethylformamid	37.7	6.07	0.161	13.05 ^a	mittel
1,2-Dichlorobenzol	9.9	2.77	0.28	-	mittel
Acetonitril	37.5	2.33	0.062	4.47 ^a	mittel
Dichlormethan	9.1	0.38	0.042	3.12 ^a	gering
Tetrahydrofuran	7.4	0.35	0.047	3.49 ^a	gering
Toluol	2.4	0.10	0.04	-	sehr gering

In organischen Reaktionen sind neben den bis hierhin betrachteten Lösungsmitteln ebenfalls z.T. große organische Moleküle und Salze vorhanden. Jede Verbindung hat dabei eine eigene Permittivität, eine eigene Relaxationszeit und einen eigenen Verlusttangens, wodurch ein komplexes System erzeugt wird, dessen Beschreibung nicht trivial ist. Grundsätzlich können jedoch folgende Grundsätze formuliert werden:

1. Unpolare Lösungsmittel haben kein permanentes Dipolmoment und weisen daher keinen Relaxationsprozess auf, wenn sie Mikrowellenstrahlung ausgesetzt werden. Sie sind für Mikrowellen transparent. Polare Lösungsmittel hingegen absorbieren im Mikrowellenbereich und wandeln Energie des elektrischen Feldes in thermische Energie um. Bei Mischungen von Lösungsmitteln genügt bereits ein geringer Anteil einer polaren Verbindung aus, um hohe Heizraten zu erzielen. Dabei geben die angeregten polaren Moleküle ihre Energie an ihr Umfeld ab.⁷⁶
2. In Lösungen von ionischen Verbindungen (Salzen) ist neben der dielektrischen Relaxation des Lösungsmittels zusätzlich das Driften der Ionen zu beobachten, was zur Wärmeentwicklung nach dem ersten JOULSCHEN Gesetz führt. Im Vergleich zu den reinen Lösungsmitteln ist die Wärmeentwicklung in Salzlösungen drastisch gesteigert.⁸⁰

Dadurch, dass sich im Fall der dielektrischen Erwärmung die Wärme in dem Reaktionsgemisch entwickelt, anstatt durch Konvektion darin verteilt zu werden, ergeben sich besonders gleichmäßige Temperaturprofile im Reaktionsgefäß (siehe **Abbildung 3.9**). Diese gleichmäßige Erwärmung kann bei chemischen Reaktionen dafür sorgen, dass es zu weniger Nebenproduktbildung kommt.⁸¹ Ein weiterer Vorteil ist, dass Reaktorgeometrien und eine

damit einhergehende Wärmeverteilung durch Rührgeräte oder ähnliches vernachlässigt werden können. Zudem besteht anhand der Kopplung mit Thermosensoren und automatischer Einstrahlung der Mikrowellenleistung die Möglichkeit, die Wärmeentwicklung präzise und reproduzierbar zu steuern. Diese genaue Steuerung der eingestrahnten Energie und die schnelle Erwärmung ermöglichen es, organische Reaktionen im Bereich von wenigen Minuten oder zum Teil wenigen Sekunden ablaufen zu lassen.⁸²

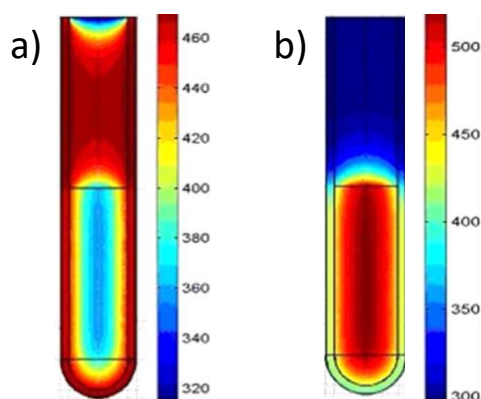
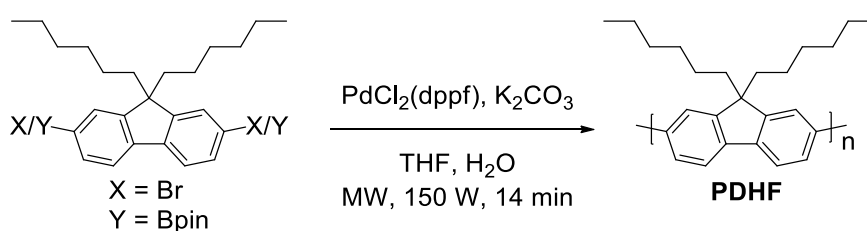


Abbildung 3.9 Vergleich von Temperaturprofilen in Reaktionsgefäßen. Die Erwärmung erfolgt im linken Reaktionsgefäß konventionell in einem Ölbad und rechts durch dielektrische Erwärmung mittels Mikrowellenstrahlung. Temperaturskala in K. Mit Genehmigung von Springer Nature (Copyright © 2003) bearbeitet.⁸³

Die Anwendung von dielektrischer Heizung hat sich in der organischen Chemie und dabei besonders im Feld der Kreuzkupplungsreaktionen als nützlich erwiesen.⁸⁴⁻⁸⁷ Auch konjugierte Polymere konnten anhand von Kreuzkupplungsreaktionen mittels Mikrowellenstrahlung synthetisiert werden.⁸⁸⁻⁹² Die Beschleunigung der Reaktionszeit und die Minimierung von Nebenreaktionen sind bei Kreuzkupplungs-Polymerisationen von besonderem Vorteil, da Reaktionszeiten von mehreren Tagen nicht unüblich sind und Nebenreaktionen während der Polymerisation zu Kettenabbrüchen führen können. Ebenfalls hat sich die Überhitzung von Lösungsmitteln als vorteilhaft erwiesen. So konnten beispielsweise die Molekulargewichte von Poly(dihexylfluoren), bei dessen Synthese in THF um das 300-fache erhöht werden, als die Temperatur von 70 °C auf 130 °C erhöht wurde (siehe **Schema 3.6**).⁹³



Schema 3.6 Synthese von PDHF mittels SPC und Erwärmung durch Mikrowellenstrahlung.

3.6. Dendrimere: Hochverzweigte Polymere

Als Dendrimere werden Moleküle bezeichnet, die aus einem sich rekursiv verzweigenden Strukturmotiv aufgebaut sind. Der Ursprung des Namens dieser Strukturen, die in ihrer Form an einen Baum erinnern, findet sich dabei im griechischen Wort *Dendron*, welches Baum bedeutet.

Dendrimere sind stets aus einem Kern und mehreren äquivalenten oder zum Teil auch unterschiedlichen Dendronen aufgebaut.^{94, 95} Die Dendronen bestehen ihrerseits aus einer oder mehreren Generationen Verzweigungseinheiten sowie Endgruppen. Die Generierung solcher Strukturen ist entweder durch eine konvergente oder eine divergente Strategie möglich und ergibt sich zwangsläufig aus der chemischen Struktur des Dendrimers. Bei konvergenten Synthesestrategien werden die Dendronen ausgehend von den Endgruppen nach innen aufgebaut. Mehrere dieser Dendronen werden in Folge dessen an einen Kern gebunden und ergeben damit das finale Dendrimer (siehe **Abbildung 3.10**).^{96, 97} Bei einer divergenten Synthesestrategie wird die verzweigte Struktur ausgehend vom Kern gebildet, indem Generation für Generation kontrolliert aufgebaut wird.⁹⁸⁻¹⁰⁰ Beide Synthesestrategien weisen sowohl Vor- als auch Nachteile auf. So lassen sich bei einer konvergenten Strategie beispielsweise die Dendronen im Vorhinein leicht aufreinigen. Bei der Anbindung dieser Dendronen an den Kern kann es jedoch dazu kommen, dass keine vollständige Substitution stattfindet und unvollständige Strukturen generiert werden. Die Ursache dieser Problematik ist dem großen Volumen der Dendronen zuzuschreiben, die bei der Anbindung an den Kern einen sphärischen Raum um den Kern einnehmen. Besonders bei hohen Substitutionssymmetrien

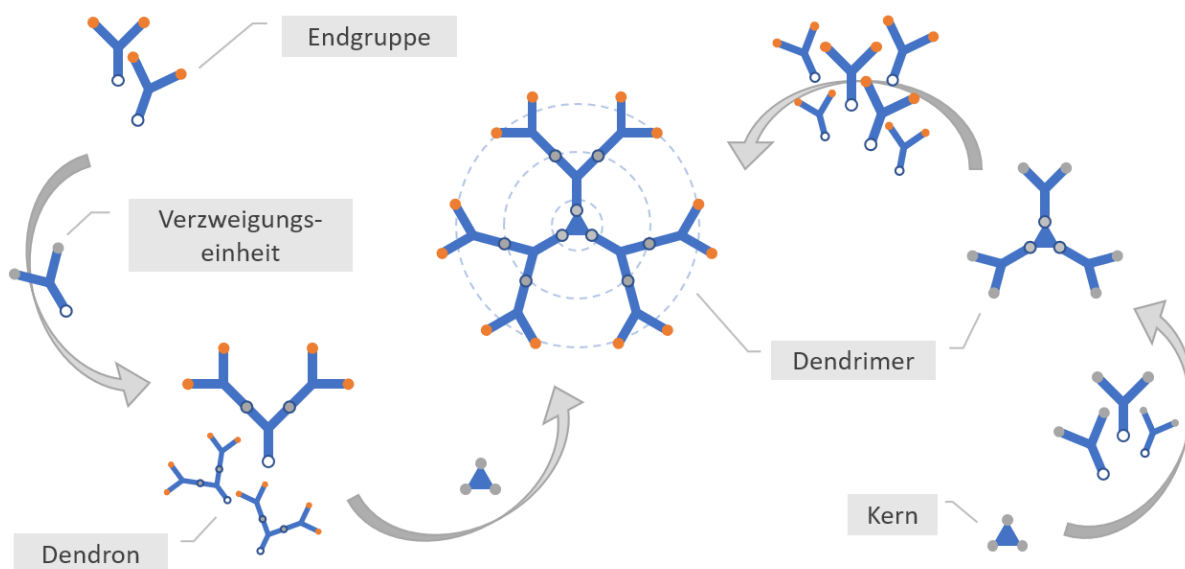


Abbildung 3.10 Dendrimere können durch die Anbindung von Dendronen an einen Kern nach einer konvergenten (links) oder durch generationsweisen Aufbau ausgehend von einem Kern nach einer divergenten Synthesestrategie (rechts) aufgebaut werden.

kommt es daher dazu, dass weitere Dendronen nicht an den Kern binden können, da dieser von bereits gebundenen Dendronen abgeschirmt wird. Vergleichend ähnelt dieser Prozess einem Anbinden mittels *grafting-to* von Polymeren auf eine (sphärische) Oberfläche. Ein großer Vorteil der divergenten Synthesestrategie ist beispielsweise, dass funktionelle Endgruppen als letztes eingebracht werden. So kann verhindert werden, dass diese den Aufbau der dendritischen Struktur stören oder währenddessen an Nebenreaktionen beteiligt sind. Nachteilig ist jedoch, dass bei einer divergenten Synthesestrategie strukturelle Defekte beim Aufbau des Dendrimers nicht behoben werden können. Sterische Aspekte sind hierbei kaum zu berücksichtigen, da die neueste Generation Verzweigungseinheiten an die Endgruppen der vorherigen Generation angebunden wird. Diese liegen idealisierter Weise frei auf einer Kugeloberfläche vor und sind somit gut zugänglich. Das Dendrimere wächst konzentrisch und vergleichbar mit einem *grafting-from*-Prozess.

Der Aufbau eines Dendrimers ist entscheidend von der Kernsymmetrie k , der Verzweigungszahl x der Verzweigungseinheit sowie dem nach außen radial zunehmenden Volumen um dessen Kern bestimmt (siehe **Abbildung 3.11**). Letzteres nimmt in einer neuen Generation G_N in Abhängigkeit der radialen Ausdehnung r der Verzweigungseinheit nach **Gleichung (3.6.1)** zu. Die Anzahl der Verzweigungseinheiten, die in diesem Volumen liegen, ist von der Anzahl der Endgruppen n der Vorgängergeneration G_{N-1} gegeben (siehe **Gleichung (3.6.2)**). Das Volumen einer Verzweigungseinheit $V(D)$ darf in Folge dessen maximal das n^{-1} -fache Volumen $V(G_N)$ einnehmen, damit eine vollständige Substitution aller Endgruppen gewährleistet ist (siehe **Gleichung (3.6.3)**).

$$V(G_N) = \frac{4}{3} \pi (r_N^3 - r_{N-1}^3) \text{ mit } N \in \mathbb{N} \quad (3.6.1)$$

$$n(G_N) = k \cdot x^N \quad (3.6.2)$$

$$V(D) = \frac{V(G_N)}{n(G_{N-1})} = \frac{\frac{4}{3} \pi (r_N^3 - r_{N-1}^3)}{k \cdot x^{N-1}} \quad (3.6.3)$$

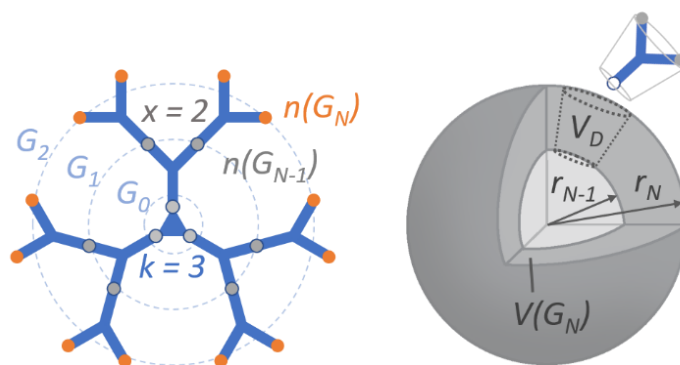


Abbildung 3.11 Veranschaulichung der Kenngrößen zur mathematischen Beschreibung von Dendrimern.

Dieser theoretischen Beschreibung liegen jedoch keine chemischen Bedingungen zugrunde. Die Flexibilität der Verzweigungseinheit sowie deren Länge und Rotationsfähigkeit spielen eine bedeutende Rolle, damit das zur Verfügung stehende Volumen bestmöglich genutzt werden kann.¹⁰¹ Dendrimere wie Poly(propylenamin) (POPAM) (siehe **Abbildung 3.12**), deren Verzweigungseinheiten flexible Alkylketten enthalten, erfüllen diese Bedingungen und können dadurch bis hin zu einer sehr hohen Anzahl an Generationen mit außerordentlich hohen Molmassen und Ausdehnungen aufgebaut werden. In Simulationen konnte des Weiteren gezeigt werden, dass durch die hohe Flexibilität der Dendronen ein Rückfalten der äußeren Generationen in das Innere der dendrimeren Struktur möglich ist, wodurch dort vorkommende Freiräume besetzt werden. Die Abhängigkeit des Gyrationradius R_G solcher Dendrimere von der Anzahl der Verzweigungseinheiten M verhält sich daher nicht nach der zumeist herangezogenen Beschreibung mit $R_G \sim M^{1/3}$, sondern eher mit $R_G \sim M^{0.24}$.¹⁰²

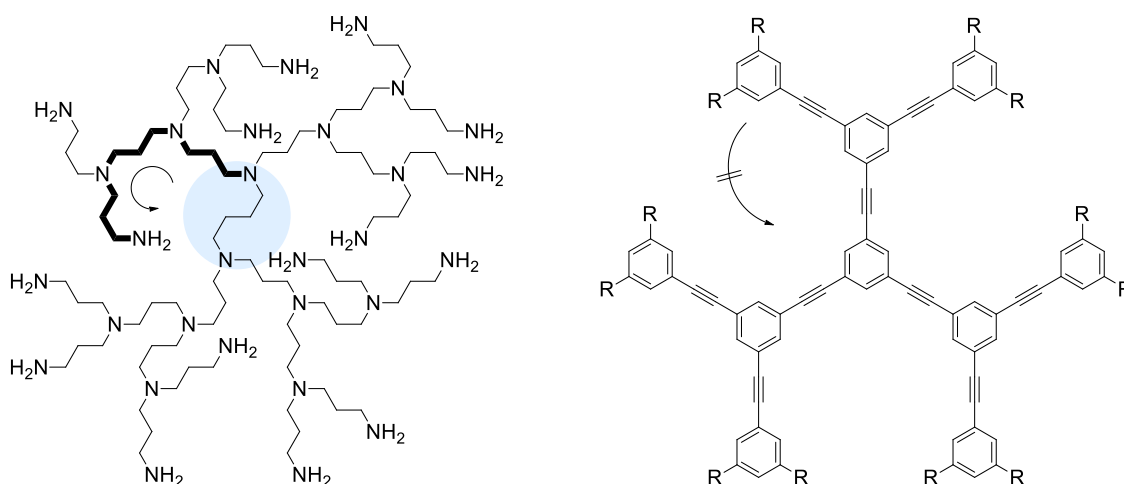


Abbildung 3.12 Links: Flexibles POPAM-Dendrimer, dessen G₄ (fett) in Richtung des Kerns (blau) zurückgefaltet. Rechts: Rigides Poly(aryl-alkin)-Dendrimer, welches aufgrund seiner starren Segmente nicht zurückgefaltet.

So konnten ASTRUC *et al.* zeigen, dass es auf der Basis von Poly(allyl)-Dendrimeren möglich ist, G₉-Dendrimere herzustellen, die 177 147 Endgruppen, ein Molekulargewicht von ca. 26.6 Mio. g mol⁻¹ und eine Einzelmolekülausdehnung von 26 nm zeigen.⁹⁸ Dendrimere mit aromatischen Verzweigungseinheiten wie Poly(arylether)- oder Poly(aryl-alkin)-Dendrimere und Dendronen hingegen zeigen eine höhere Rigidität und hohen sterischen Anspruch, aufgrund derer sie nicht zurückfalten können¹⁰³ und häufig als sterisch anspruchsvolle Substituenten und Bausteine für Selbstanordnungsprozesse^{104, 105} eingesetzt werden.

Die gezielte Funktionalisierung von Dendrimeren ist weiterhin von großem Interesse, um diese beispielsweise in Katalyseanwendungen einsetzen zu können.¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ Oftmals ist daher die Funktionalisierbarkeit und die chemische Stabilität des Dendrimers oder eine hohe Anzahl an Endgruppen der maßgebende Faktor bei der Auswahl eines geeigneten dendrimeren Systems.

3.7. Katalytisch aktive und phosphinierte Dendrimere

Die anfängliche Entwicklung von dendrimeren Architekturen beschäftigte sich vor allem mit der Möglichkeit, gezielt und kontrolliert hochverzweigte Gerüste aufzubauen. Erst als dies bereits möglich war und weitergehende Forschung in unterschiedlichste Richtungen inspiriert wurde, kamen Bestrebungen auf, Dendrimere in der Katalyse einzusetzen. Es ergibt sich jedoch zwangsläufig die Frage nach der Begründung, welche Verbesserungen gegenüber bereits intensiv beforschten homogenen und heterogenen Katalysatoren zu erwarten seien. Anstatt in direkte Konkurrenz mit etablierten Katalysatorsystemen zu treten, begnügt sich das Feld der dendrimeren Katalyse mit dem Anspruch, die Lücke zwischen den homogenen und den heterogenen Katalysatoren zu überbrücken und Vorteile beider Welten zusammenzuführen.

Bevor jedoch auf die Vorteile und Wirkungsweisen von dendrimeren Katalysatoren eingegangen wird, soll zwischen zwei Konzepten unterschieden werden. Zum einen sind dies Dendrimere, bei denen sich mehrere aktive Katalysatorzentren als Endgruppe in der Peripherie¹⁰⁹⁻¹¹² des Dendrimers befinden und zum anderen Dendrimere, die in ihrem Kern¹¹³⁻¹¹⁶ ein aktives Katalysezentrum besitzen (siehe **Abbildung 3.13**). Letztere erinnern auf den ersten Blick an Enzyme, deren aktives Zentrum sich in einer katalytisch aktiven Tasche befindet und durch das umgebende Protein abgeschirmt wird. Diese Struktur ermöglicht es, das aktive Zentrum zu isolieren, um beispielsweise bimetallische Desaktivierung sowie Radikalquenching zu verhindern oder eine Regioselektivität für gewisse Substrate durch sterische Wechselwirkung zu induzieren. Entscheidend für die Substratselektivität scheinen dabei Kavitäten in den Dendrimeren zu sein, die durch gezielte Auswahl der Dendrimeraarchitektur eingestellt werden können.¹⁰⁶ Weiterhin könnten durch das Einbringen von stereogenen oder

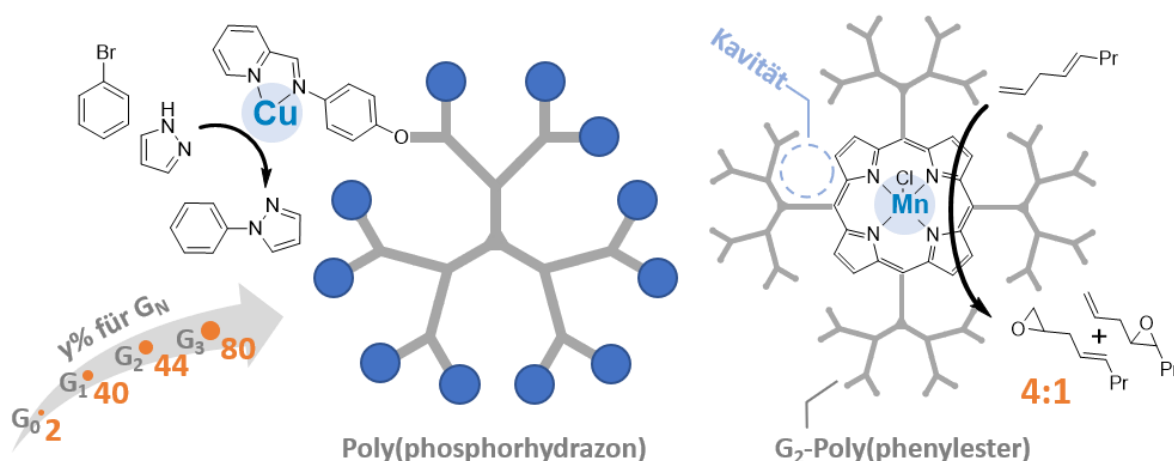


Abbildung 3.13 Kupferkatalysierte Kupplungsreaktion an einem Peripherie-substituierten Poly(phosphorhydrazon)-Dendrimer¹¹⁷ (links) sowie Epoxidierung von Dienen an einem Poly(phenylester)-Dendrimer, welches das katalytisch aktive Metalloporphyrin-Zentrum im Kern trägt^{115, 118} (rechts). Beide Katalysatoren zeigen einen deutlichen positiven Einfluss des Dendrimers auf die Reaktion im Vergleich zu den unimeren bzw. unsubstituierten Katalysatoren.

wechselwirkungsinduzierenden Bausteinen wie Aminosäuren in der Umgebung des katalytisch aktiven Zentrums Reaktionsräume generiert werden, die enantioselektive Reaktionen oder milde Reaktionsbedingungen ermöglichen.^{114, 119}

Peripher substituierte dendrimere Katalysatoren, welche den größten Teil dendrimerer Katalysatoren darstellen, tragen eine Vielzahl an aktiven Zentren im äußeren Segment des Dendrimers. Dadurch ist es ihnen möglich, untereinander zu wechselwirken, wodurch Reaktionen, an denen mehrere Metallatome beteiligt sind, gefördert werden können.¹¹² Diese Interaktionen sind mit Sicherheit nicht der Normalfall, könnten aber besonders bei metallkatalysierten Polymerisationen sowie Kaskadenreaktionen eingesetzt werden, bei denen dieselbe oder unterschiedliche Reaktionen wiederholt unter gleichen Bedingungen aufeinander folgend ablaufen könnten. Eine Reaktion mit einem präaktivierten Reaktionspartner könnte hierbei durch die gegebene räumliche Nähe an einem benachbarten Metallzentrum gefördert und somit das Auftreten von unerwünschten Nebenreaktionen herabgesetzt werden.

Weitaus offensichtlichere Vorteile von dendrimernen Katalysatoren sind jedoch weniger mechanistischer Natur, sondern ergeben sich durch die strukturellen Aspekte des Dendrimers. Dendrimere Katalysatoren wurden bereits erfolgreich in Reaktionen eingesetzt und danach aufgrund ihrer Größe durch Filtration oder Fällung aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen.¹¹¹ Durch ihre Löslichkeit konnten dabei zusätzlich deutlich höhere Aktivitäten als bei vergleichbaren heterogenen oder Polymernetzwerk-geträgerten Katalysatoren beobachtet werden. Im Vergleich zu linearen oder auch verzweigten Polymeren exponieren Dendrimere die katalytisch aktiven Zentren überwiegend nach außen, was sich in einer idealen Zugänglichkeit für das Substrat auswirkt. Damit einhergehend zeichnen sich viele dieser Systeme durch extrem niedrige Katalysatorbeladungen aus. Diese wird zudem dadurch weiter herabgesenkt, dass die dendrimere Struktur oftmals das Ausfallen des Metalls verhindert und der Katalysator effizienter genutzt wird. Wie bei homogenen Katalysatoren kann außerdem die Reaktivität des Katalysators durch gezieltes Ligandendesign angepasst und eingestellt werden:

Die Liganden, die als Endgruppe an das dendrimere Grundgerüst gebunden sind, haben nicht nur die Aufgabe, als Anbindungsstelle für das katalytisch aktive Metall an das Dendrimer zu fungieren, sondern wirken sich fundamental auf dessen katalytischen Eigenschaften aus. Die Auswahl des Liganden ist dabei vergleichbar mit den entsprechenden unimeren Katalysatoren und reicht je nach gebundenem Metall und katalysierter Reaktion von Phosphor-, Stickstoff- oder Sauerstoff-basierten Liganden bis hin zu Metallocenen und Porphyrinen.^{106, 107} Für eine Vielzahl an Anwendungsgebieten, von der Pharmaindustrie bis hin zur Materialforschung, sind Phosphin-Palladium katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen von besonderer Bedeutung,

weswegen phosphinierte Dendrimere zu den weitest verbreiteten dendrimeren Liganden zählen (siehe **Abbildung 3.14**). Zumeist kommen Aryl-¹²⁰, Alkyl-^{121, 122} sowie gemischte Alkyl-Aryl-Phosphine^{111, 123} zum Einsatz, welche sich zu den Standardsystemen in der klassischen homogenen Kupplung durchgesetzt haben und daher gut erforscht sind. Ein großer Nachteil dieser Stoffklasse ist allerdings ihre Oxidationsempfindlichkeit, was ihre Herstellung, Aufbewahrung und ihren Einsatz erschwert.

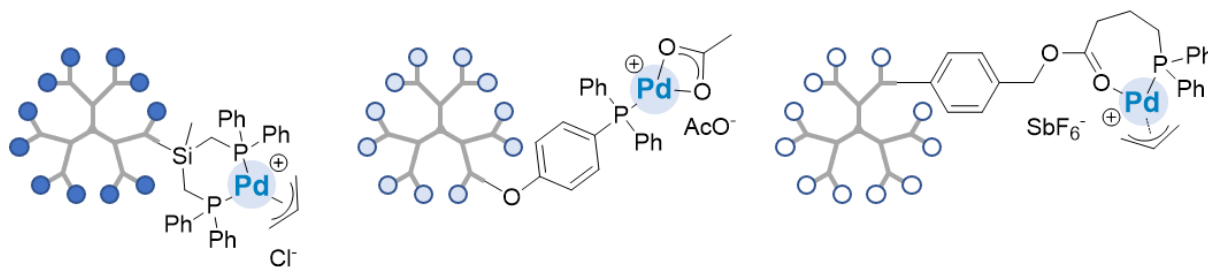


Abbildung 3.14 Beispiele für Alkyl-Aryl- bzw. Aryl-Phosphin-Palladium Peripherie-funktionalisierte, dendrimere Katalysatoren.^{111, 120, 124}

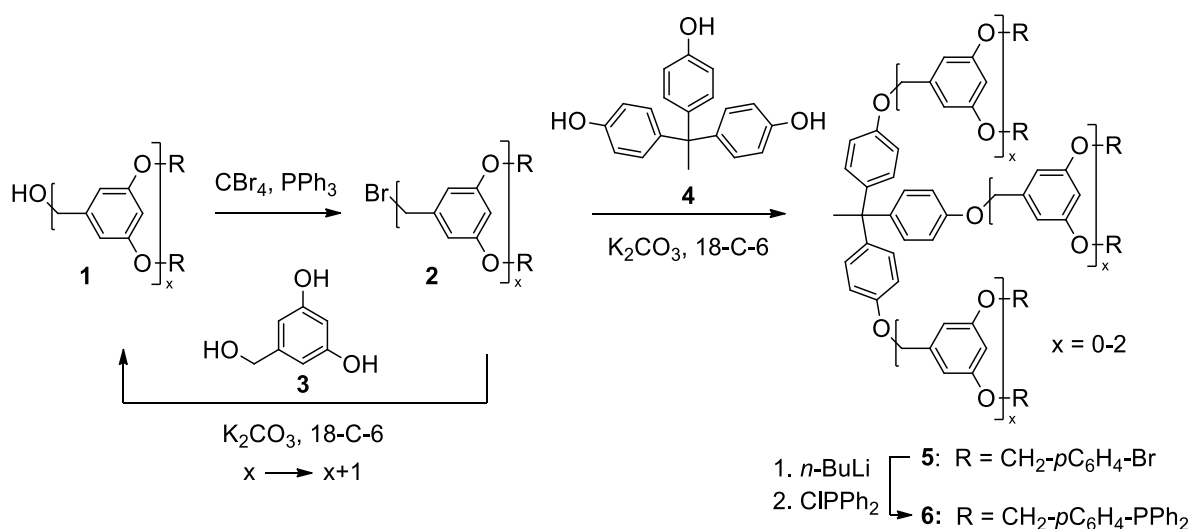
Dennoch konnten Kreuzkupplungsreaktionen wie die HECK-¹²³, STILLE-¹²⁵, SONOGASHIRA-¹²⁶ und die SUZUKI-Kupplung^{110, 125} erfolgreich durch den Einsatz von dendrimeren Phosphin-Palladium-Katalysatoren durchgeführt werden. Eine Besonderheit von dendrimeren Katalysatoren ist der sogenannte Dendrimeren-Effekt, der in Abhängigkeit der Generationenanzahl eines Dendrimers zu einer Verbesserung der Katalyseleistung führt.¹⁰⁸ Die Art der Reaktion, die genaue Struktur des Dendrimers und die zur Reaktion gebrachten Substrate sind dabei entscheidende Parameter für eine Aussage über die Ursache dieses Effekts. Als einer der Hauptfaktoren für den Dendrimeren-Effekt wird jedoch die Anzahl der Phosphine angesehen, die ein Palladium-Atom koordinieren. Im Gegensatz zu ihren unimeren Äquivalenten, bei denen bis zu vier Phosphine an der Koordination eines Metalls teilhaben können, sind keine Dendrimer-basierten Systeme bekannt, bei denen mehr als zwei Phosphine ein Metall binden. Niedrigere Koordinationszahlen gehen dabei mit einer erhöhten Reaktivität des Katalysatorkomplexes einher, da keine vorgelagerte Ligandendissoziation notwendig ist.¹⁰⁶ Diese Reaktivität des Phosphin-Palladium Komplexes kann noch weiter gesteigert werden, wenn schwach koordinierende Opferliganden eingesetzt werden, die während eines Katalysezyklus dissoziieren. Dieser Effekt kann mit der Katalysator-Transfer-Polymerisation verglichen werden (siehe **Abschnitt 3.4**).

4. Ergebnisse

4.1. Synthese dendrimerer und Polymer-basierter Phosphinliganden

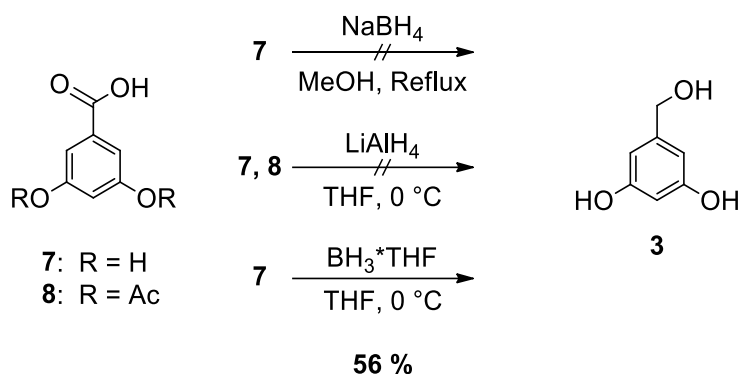
4.1.1. Phosphinierte Arylether-Dendrimere

Die Synthese dendrimerer Arylether erfolgte nach einer konvergenten Synthesestrategie nach C. HAWKER und J. FRÉCHET¹²⁷. Dabei werden die strukturell rekursiv aufgebauten Seitenarme (Dendronen) zuerst einzeln synthetisiert und anschließend an einen multifunktionellen Kern (C) angebunden. Bei den Dendronen handelt es sich um verzweigte Benzyl-Phenyl-Ether, die rekursiv durch zwei abwechselnde Reaktionsschritte in Generationen (G_x) von außen nach innen aufgebaut werden. In einer APPEL-Reaktion wird ein endgruppenfunktionalisierter Benzylalkohol $\text{OH-G}_x\text{-R}_{2x}$ **1** in das entsprechende Benzylbromid $\text{Br-G}_x\text{-R}_{2x}$ **2** überführt. Im zweiten Schritt werden zwei Benzylbromid-Bausteine **2** durch nukleophilen Angriff einer Verzweigungseinheit an dieselbe angebunden. Als Verzweigungseinheit diente in diesem Fall 3,5-Dihydroxybenzylalkohol **3**. Als Kern kam das Triol Tri(hydroxyphenyl)ethan **4** zum Einsatz, an dem die fertig aufgebauten Dendronen unterschiedlicher Generationen angebunden wurden (siehe **Schema 4.1**). Bei der gezeigten Synthesestrategie besitzen die Endgruppen einerseits die Funktion, die außenliegenden phenolischen OH-Gruppen zu blockieren und für die Aufbau-Reaktionsschritte unzugänglich zu machen, sodass ein unidirektionales Wachstum möglich ist. Zum anderen können mit der Endgruppe Funktionalitäten eingeführt werden, die gegenüber den Reaktionsbedingungen der Wachstumsschritte inert sind und am finalen Dendrimer weiter umgesetzt werden können. Hier wurden *p*-Brombenzyl-Gruppen als Endgruppen eingeführt, welche in einem letzten Schritt durch Halogen-Metall-Austausch und anschließendem nukleophilen Angriff auf Diphenylphosphinchlorid in das entsprechende Phosphin überführt werden sollten.



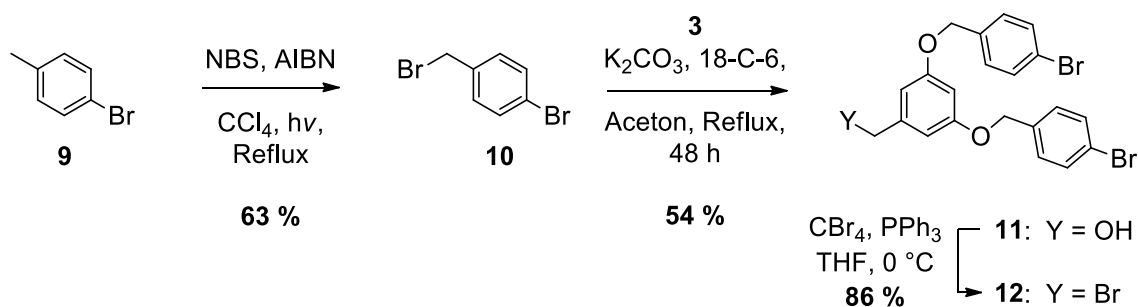
Schema 4.1 Vorgeschlagene rekursive Synthese von phosphinfunktionalisierten Arylether-Dendrimern.

Die Synthese der Verzweigungseinheit 3,5-Dihydroxybenzylalkohol **3** sollte durch Reduktion aus der entsprechenden Carbonsäure 3,5-Dihydroxybenzoesäure **7** erhalten werden. Die Zielverbindung konnte dabei weder durch Verwendung des milden Natriumborhydrids¹²⁸ noch des reaktiven Lithium-Aluminiumhydrids (LAH) als Reduktionsmittel synthetisiert werden. Ebenso wenig führte die Reaktion der Acetat-geschützten Verbindung **8** mit LAH zum gewünschten Produkt. Die Verwendung des Boran-THF Komplexes $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ führte schlussendlich in 56 %iger Ausbeute zur gewünschten Verbindung **3**, da es reaktiver als das Borhydrid und stabiler als das Aluminiumhydrid gegenüber protischen Einflüssen ist.



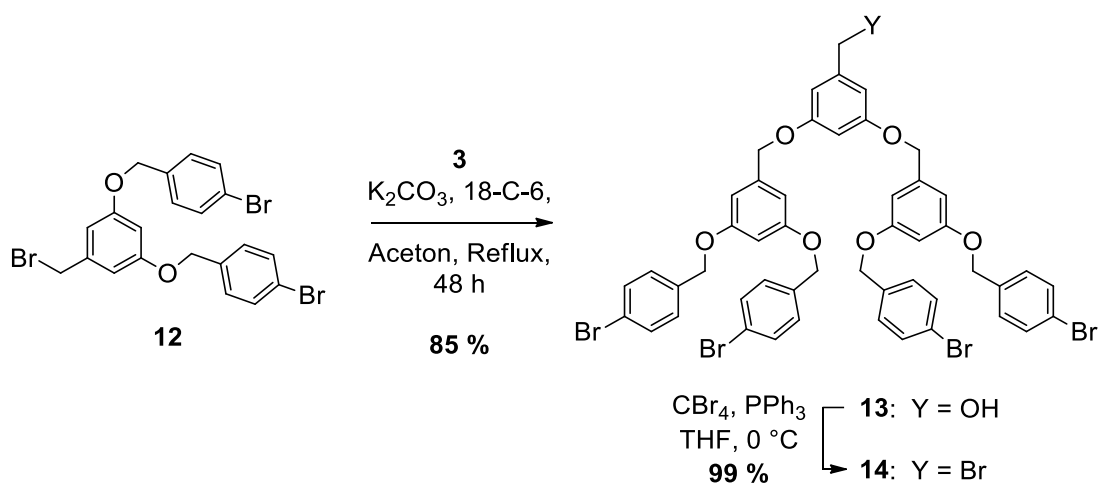
Schema 4.2 Synthese von 3,5-Dihydroxybenzylalkohol **3**.

Die *p*-Brombenzyl-Endgruppe des Dendrimers wurde durch eine doppelte Funktionalisierung des Resorcinols **3** mit 4-Brombenzylbromid **10** erzielt, welches zuvor durch radikalische NBS-Bromierung aus 4-Bromtoluol **9** erhalten wurde. Das gebildete Dendron OH-G₁-Br₂ **11** wurde anschließend durch eine APPEL-Reaktion in das entsprechende Benzylbromid Br-G₁-Br₂ **12** überführt, dessen Gesamtausbeute über drei Stufen 29 % betrug.



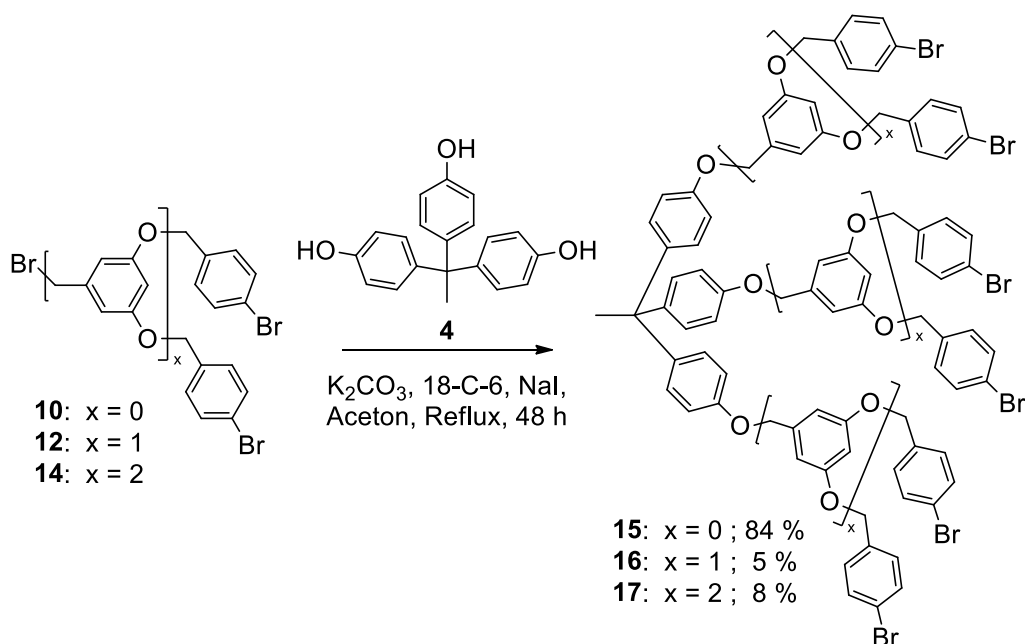
Schema 4.3 Synthese von Br-G₁-Br₂ **12**.

Das Benzylbromid **12** wurde wiederum zur zweifachen Funktionalisierung der Verzweigungseinheit **3** verwendet. Das gebildete Dendron OH-G₂-Br₂ **13** wurde anschließend erneut durch eine APPEL-Reaktion in das entsprechende Benzylbromid Br-G₂-Br₂ **14** überführt, dessen Gesamtausbeute über fünf Stufen 25 % betrug.



Schema 4.4 Synthese des Dendrons Br-G₂-Br₄ **14**.

Die drei Dendronen Br-G_x-Br_{2x} (G₀: **10**, G₁: **12**, G₂: **14**) wurden im nächsten Schritt jeweils zur Generierung eines Dendrimers eingesetzt. Dazu wurde das Triphenol **4** verwendet und mit jeweils drei Dendronen substituiert. Da es durch den hohen sterischen Anspruch der Dendronen 1. und 2. Generation zu unvollständigen Funktionalisierungen des Kerns (C) kam, mussten die gewünschten Verbindungen **15 - 17** durch mehrfache säulenchromatographische Aufreinigungsschritte isoliert werden. Aufgrund dieser Problematik konnten die Dendrimere **16** und **17** lediglich mit schlechten Ausbeuten von <10 % erhalten werden. Das Dendrimer **15** konnte in 84 %iger Ausbeute dargestellt werden.



Schema 4.5 Synthese von Bromphenyl endfunktionalisierten Arylether-Dendrimern.

Die Synthese der Dendronen sowie der Dendrimere wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie überprüft. Die Charakterisierung der Dendrimere ist in **Abbildung 4.1** beispielhaft für das Dendrimer $\text{C-G}_2\text{-Br}_{12}$ dargestellt. Die wechselnde Fokalkpunkt-Funktionalisierung der Dendronen an der innenliegenden Benzylposition kann bei chemischen Verschiebungen zwischen 4.3 – 4.7 ppm beobachtet werden. Die Benzylalkohole weisen dabei eine höhere chemische Verschiebung als die entsprechenden Benzylbromide auf. Während der

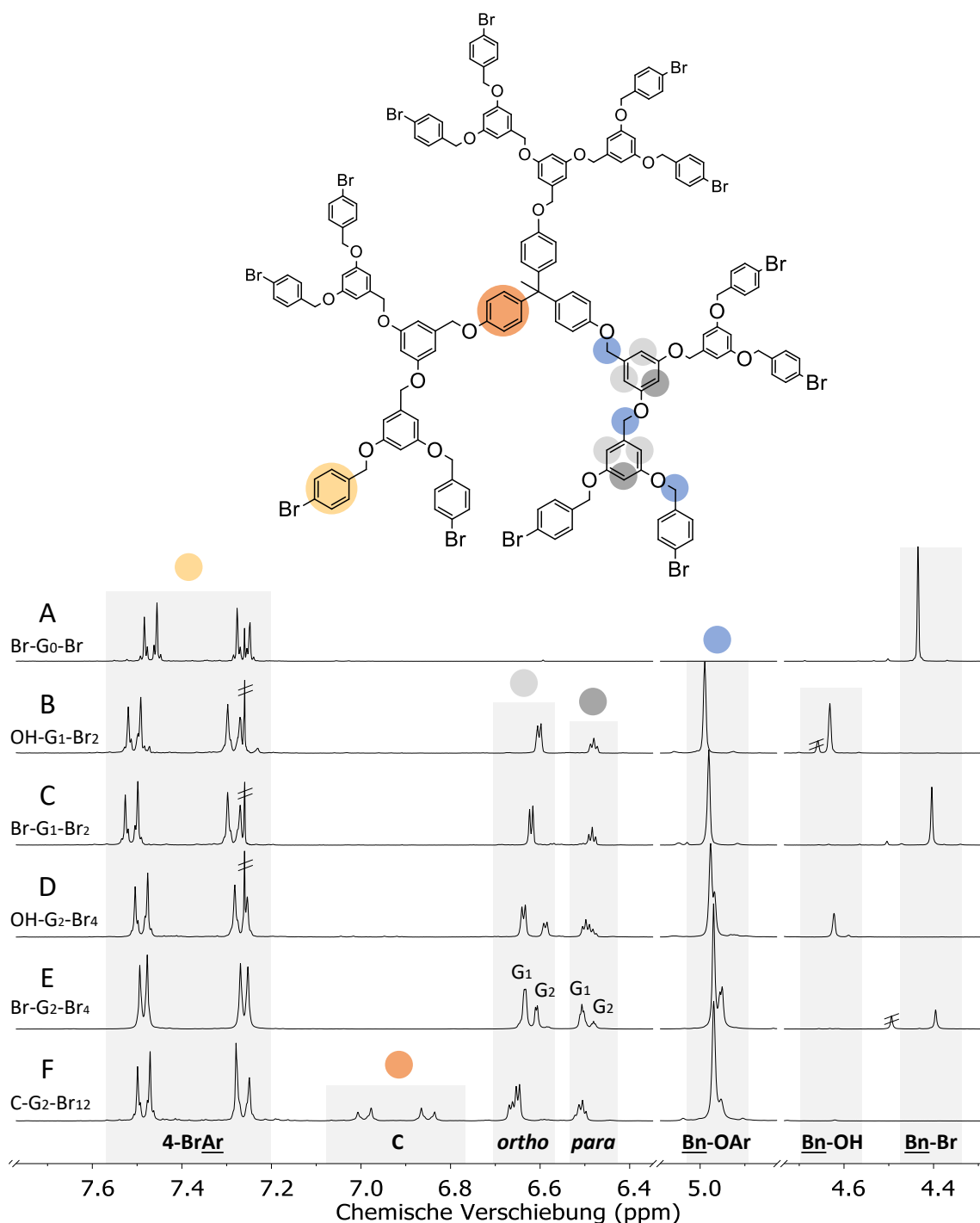
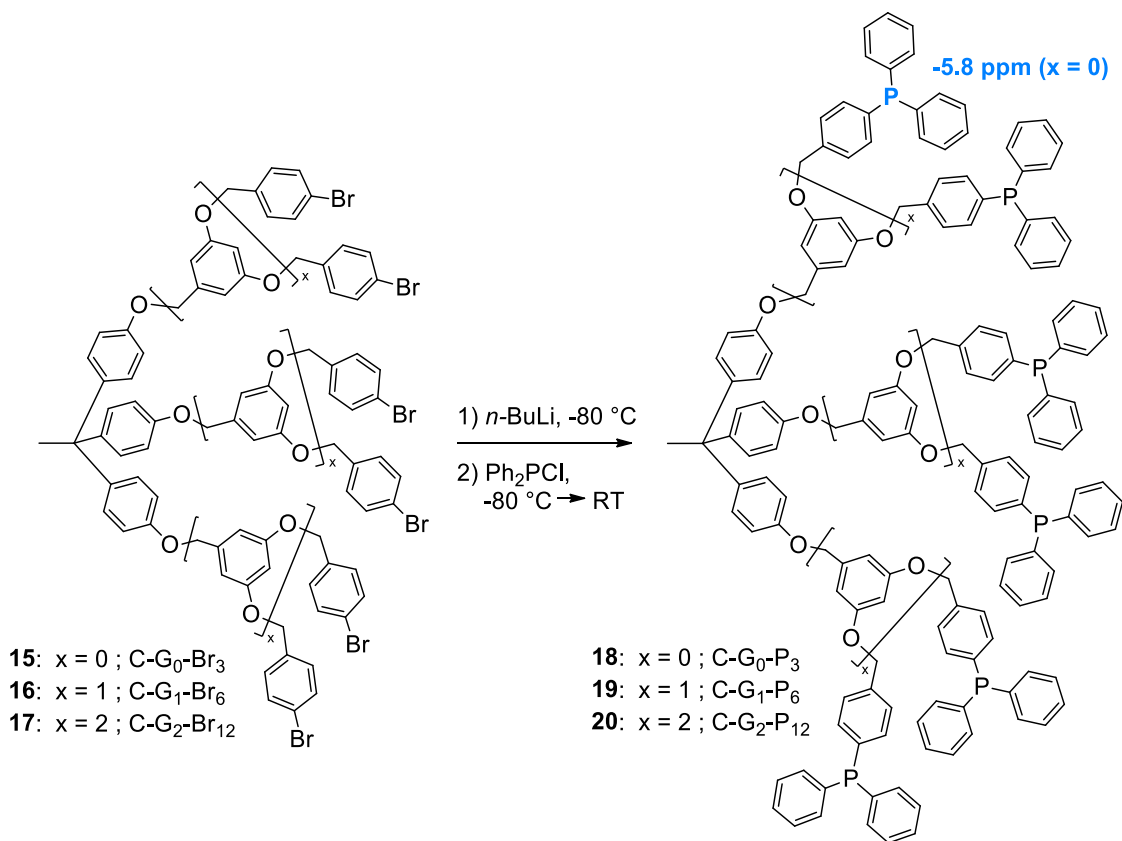


Abbildung 4.1 ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Dendrimers $\text{C-G}_2\text{-Br}_{12}$ und dessen Dendronen 1. sowie 2. Generation.

Dendronensynthese können vereinzelt Nebenprodukte bzw. Verunreinigungen im Bereich benzyli­cher Protonen beobachtet werden (siehe **Abbildung 4.1 B/E**), welche nicht säulenchromatographisch entfernt werden konnten. Die erfolgreiche Aufreinigung war im weiteren Verlauf der Synthese jedoch möglich, sodass die angestrebten Dendrimere schlussendlich ohne Verunreinigungen synthetisiert werden konnten. Des Weiteren konnten alle erwarteten Protonensignale des Dendrimers zugeordnet werden. Neben den Benzylether-Protonen der Verzweigungseinheit (blau, 4.9 – 5.0 ppm) sowie dessen aromatische Protonen (grau) in *ortho*- und *para*-Position (5.5 bzw. 5.6 ppm) können ebenfalls der Kern (orange, 6.8 – 7.0) sowie die Bromaryl-Endgruppen (gelb, 7.2 – 7.6 ppm) beobachtet werden.

Die Bromaryl-terminierten Dendrimere **15** – **17** wurden im Weiteren phosphiniert. Dazu wurden die Dendrimere durch Halogenmetallaustausch bei tiefen Temperaturen in die entsprechenden lithiierten Spezies überführt und anschließend mit Diphenylphosphinchlorid umgesetzt (siehe **Schema 4.6**). Für das Dendrimer 0. Generation (C-G₀-P₃) konnte die Bildung des gewünschten Produkts mittels ¹H- sowie ³¹P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die gebildeten Phosphine zeigen in letzterem eine chemische Verschiebung von -5.8 ppm, was in sehr gutem Einklang mit der chemischen Verschiebung von Triarylphosphinen steht. Im Fall der Dendrimere 1. und 2. Generation konnte das gewünschte phosphinierte Produkt nicht erhalten



Schema 4.6 Synthese der phosphinierten Dendrimere **18** – **20**.

werden. Während der Synthese war bereits bei der Lithiierung das Vergelen der Reaktionslösung zu beobachten, was für den Ablauf einer Vernetzungsreaktion spricht. Mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) konnte dieser Verdacht bestätigt werden. Die Dendronen **11** und **13** sowie die Bromaryl-terminierten Dendrimere **16** und **17** weisen sehr enge Molekulargewichtsverteilungen auf, was für das Vorliegen wohldefinierter Dendrimere spricht (siehe **Tabelle 4.1**). Nach der Phosphinierung ist für C-G₁-P₆ **19** ein leichtes und für C-G₂-P₁₂ **20** ein ausgeprägtes *tailing* zu hohen Molekulargewichten zu beobachten (siehe **Abbildung 4.2**).

Tabelle 4.1 Molekulargewichte und Dispersitäten der untersuchten Dendronen und Dendrimere ermittelt durch GPC (DMF/LiBr, PMMA Kalibration).

	Verbindung	M_n /g mol ⁻¹	D
11	OH-G ₁ -Br ₂	250	1.04
16	C-G ₁ -Br ₆	1 100	1.04
19	C-G ₁ -P ₆	1 400	1.18
13	OH-G ₂ -Br ₄	730	1.02
17	C-G ₂ -Br ₁₂	2 800	1.03
20	C-G ₂ -P ₁₂	4 400	2.61

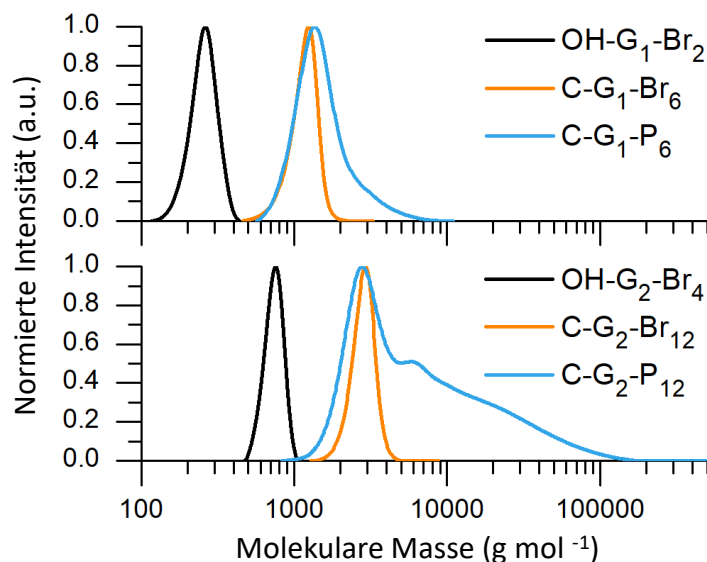
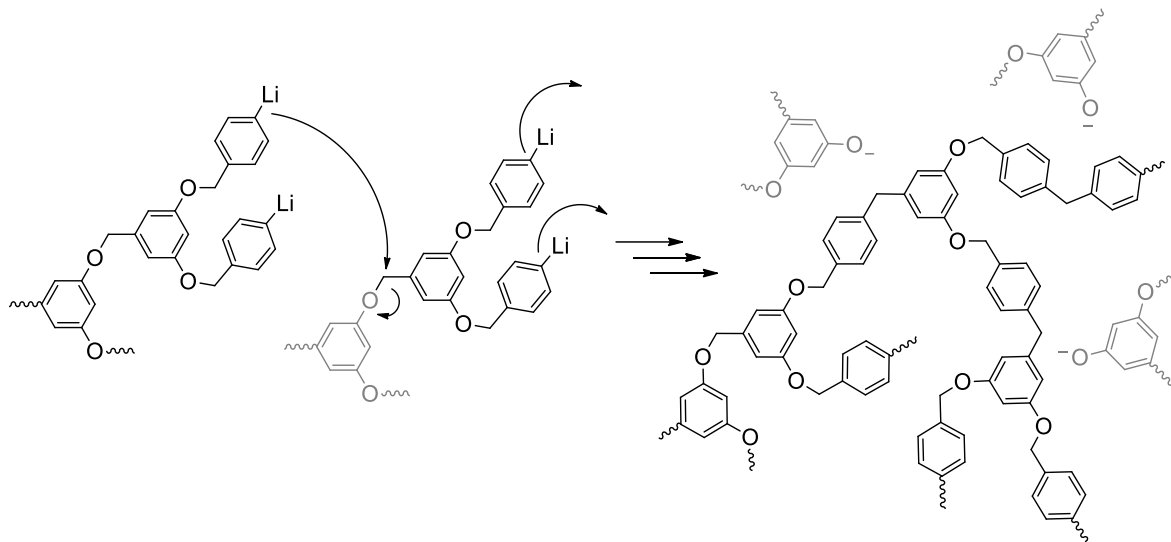


Abbildung 4.2 Gelpermeationschromatogramme von Dendronen (schwarz) und Dendrimeren (farbig) 1. Generation (oben) und 2. Generation (unten). Die Dendrimere weisen vor der Phosphinierung (orange) eine enge Molekulargewichtsverteilung auf, welche nach der Phosphinierung (blau) ein *tailing* zu hohen Molekulargewichten aufweist.

Vermutlich handelt es sich bei der Vernetzungsreaktion um intra- sowie intermolekulare nukleophile Angriffe der lithiierten Spezies auf die Benzylether, welche sich zwischen den Verzweigungseinheiten befinden. Da durch einen intermolekularen Angriff eine

Verzweigungseinheit oder ein gesamtes Dendron an das angreifende Dendrimer angelagert werden würde, könnte dieses wiederum andere Dendrimere angreifen und schlussendlich für eine Vernetzung sorgen (siehe **Schema 4.7**). Zudem ist zu bemerken, dass die Vernetzungsreaktion mit zunehmender Generationenanzahl zunimmt. Diese Beobachtung ist möglicherweise auf die Rückfaltung der Dendronen in Richtung des Kerns zurückzuführen.



Schema 4.7 Schematische Darstellung der postulierten Vernetzungsreaktion von lithiierten Arylether-Dendrimern mit einhergehender Phenolat Abspaltung.

Der vorgeschlagene Mechanismus kann zudem durch ^1H -NMR-Spektroskopie unterstützt werden, da die zuvor scharfen Signale des Dendrimers bei 6.86, 6.59 sowie 4.96 ppm eine starke Linienverbreiterung zeigen, wie es für Polymere zu erwarten ist (siehe **Abbildung 4.3**). Zum anderen sind phenolische Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 8.75 ppm zu beobachten, welche ebenfalls die vermutete Abspaltung von Dendronen befürworten (siehe **Schema 4.7**).

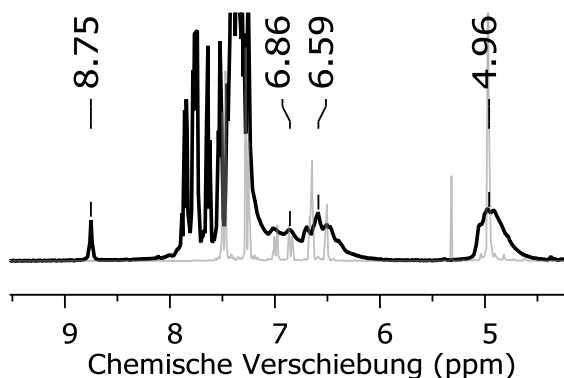


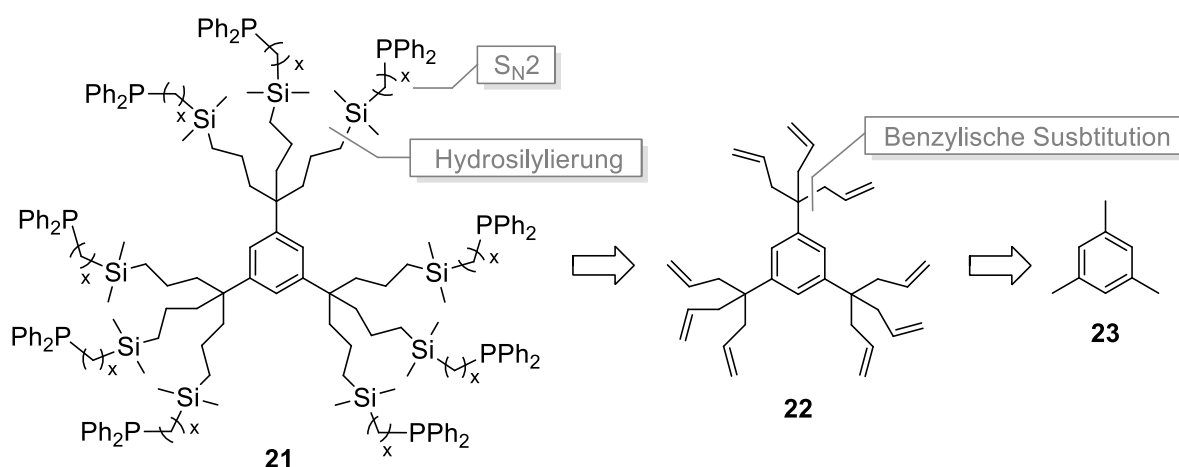
Abbildung 4.3 ^1H -NMR-Spektrum des durch Lithiierung vernetzten Produkts (schwarz) ausgehend von C-G₂-Br₁₂ 17 (grau).

Die vorgeschlagene Syntheseroute zur Herstellung von phosphinierten Arylether-Dendrimern muss somit aufgrund des Stattfindens von Nebenreaktionen verworfen werden.

4.1.2. Phosphinierte Allyl-Dendrimere

In Anbetracht dessen, dass die Synthese phosphinierter Arylether-Dendrimere nicht erfolgreich war, wurde eine neue Synthesestrategie auf Basis von Allyl-Dendrimeren getestet. Bei der Synthese von Allyl-Dendrimeren nach ASTRUC *et al.* handelt es sich um eine divergente Synthesestrategie. Der Aufbau des Moleküls geht dabei von einem mehrfach allylierten Kern aus. Die Allylgruppen des Kerns werden im Folgenden durch Hydrosilylierung unter Verwendung eines elektrophilen Silans funktionalisiert. Durch nukleophile Substitution der Verzweigungseinheit auf das eingeführte Silan wird anschließend eine neue Generation an das Dendrimer angebunden. Diese Synthesestrategie ist ebenfalls für die Herstellung funktioneller Dendrimere geeignet, da die Allylgruppen nicht nur durch Hydrosilylierung, sondern auch über diverse andere Reaktionen adressiert werden können. Zum anderen kann eine Vielzahl an Silanen mittels Hydrosilylierung in das Dendrimer eingeführt werden, wodurch sich eine große Breite an möglichen Funktionalisierungsstrategien ergibt.

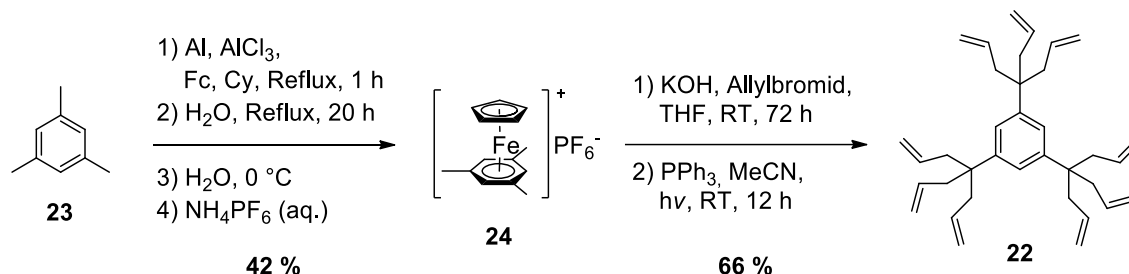
Ein häufig verwendeter Kern für Allyl-Dendrimere ist das Nona(allyl)mesitylen **22**, welches aus Mesitylen **23** zugänglich ist und auch hier als Grundgerüst für verzweigte Phosphinliganden Anwendung finden soll (siehe **Schema 4.8**).



Schema 4.8 Retrosynthetische Analyse von dendrimeren Phosphinliganden auf Basis von Nona(allyl)mesitylen **22**.

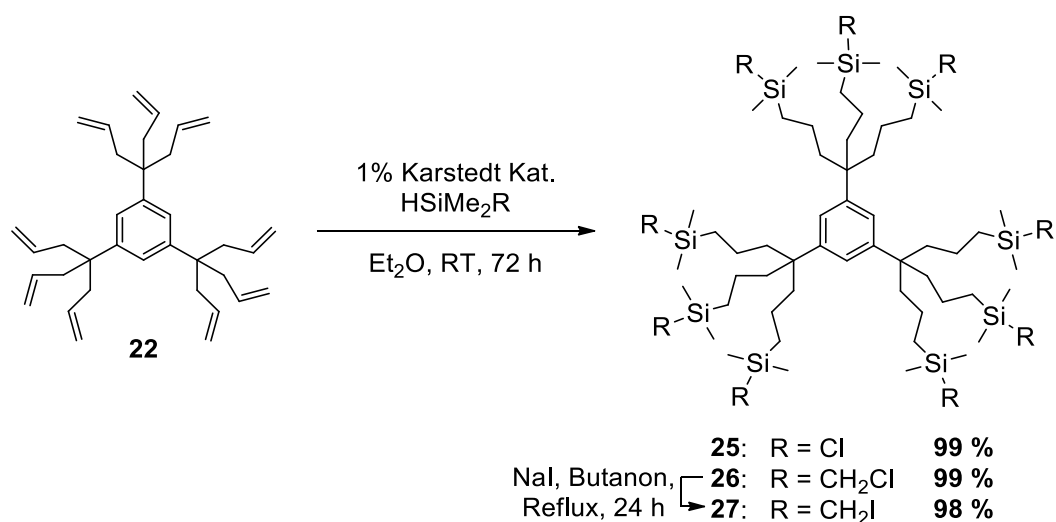
Die Synthese von Nona(allyl)mesitylen **22** erfolgte über zwei Stufen ausgehend von Mesitylen **23**. Durch die Abspaltung eines cp-Rings von Ferrocen in Anwesenheit von Aluminium(III)chlorid konnte das zurückbleibende $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{eisen(II)}]^+$ -Kation durch Mesitylen **23** abgefangen und als stabiles Hexafluorophosphat-Salz **24** isoliert werden (siehe **Schema 4.9**).¹²⁹ Infolge der Komplexbildung wird die Acidität der Benzylprotonen des Mesitylens **23** erhöht, wodurch sie durch Zugabe einer Base abstrahiert werden können. Durch einen nukleophilen Angriff des entstehenden Carbanions auf Allylbromid wird die

Benzylposition allyliert. Das neunfache Abfolgen dieser Reaktion lieferte den Komplex $(\eta^6\text{-Nona(allyl)mesityl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen(II)-hexafluorophosphat}$. Dieser konnte photo-katalytisch durch Zugabe von Triphenylphosphin in Acetonitril gespalten und das gewünschte Produkt **22** in 28 %iger Ausbeute isoliert werden.



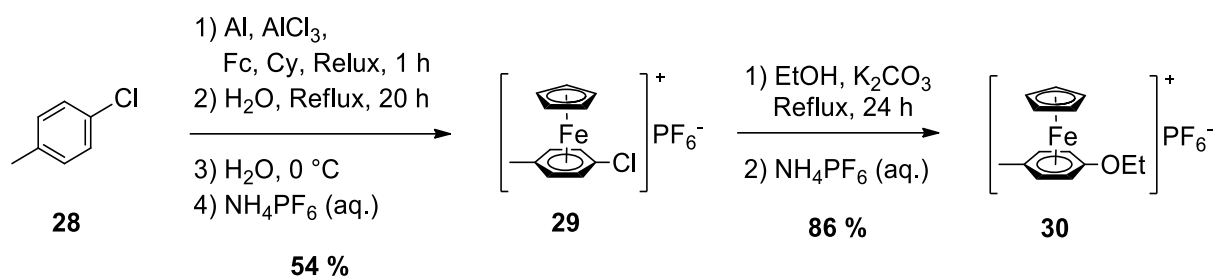
Schema 4.9 Synthese von Nona(allyl)mesitylen **23** ausgehend von Mesitylen **22**.

Nona(allyl)mesitylen **22** konnte anschließend durch Platin-katalysierte Hydrosilylierung unter Verwendung des KARSTEDT-Katalysators mit unterschiedlichen Silanen funktionalisiert werden (siehe **Schema 4.10**). Die unter milden Bedingungen ablaufende Reaktion lieferte die gewünschten Produkte **25** sowie **26** in exzellenten Ausbeuten. In Anwesenheit von NaI konnte aus dem chlormethylierten Dendrimer **26** das iodmethylierte Derivat **27** in ebenfalls sehr guter Ausbeute erhalten werden.



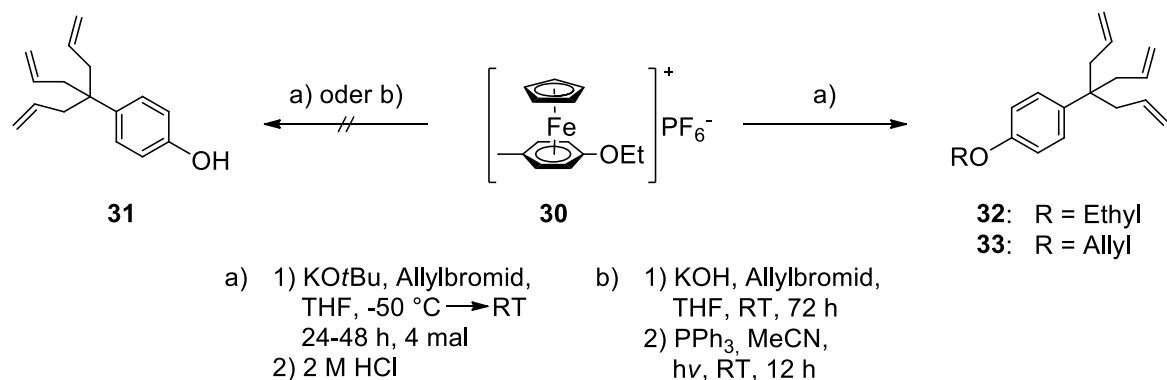
Schema 4.10 Synthese von verschieden substituierten Nona((dimethylsilyl)propyl)mesitylen **25** – **27**.

In der verfolgten Syntheseroute stellte das 4-Triallyl(methyl)phenol **31** die Verzweigungseinheit dar (siehe **Schema 4.12**). Die in der Literatur beschriebene Synthese geht von *p*-Chlortoluol **28** aus, welches durch Ligandenaustausch in den Komplex **29** überführt wird, der als stabiles Hexafluorophosphat-Salz in 54 %iger Ausbeute isoliert werden konnte. In einer nukleophilen aromatischen Substitution konnte daraus in Anwesenheit von Ethanolat das $(\eta^6\text{-Ethoxytolyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen(II)-hexafluorophosphat}$ **30** in guter Ausbeute erhalten werden.



Schema 4.11 Synthese von (η⁶-Ethoxytolyl)-(η⁵-cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat **30** ausgehend von 4-Chlortoluol **28**.

Die abschließende Umsetzung führt laut Literatur⁹⁸ durch dreifache Allylierung der Benzylposition unter simultaner Spaltung des Ethylethers und Abspaltung des (η⁵-Cyclopentadienyl)eisen(II)-Fragments in 60 %iger Ausbeute zur Zielverbindung **31** (siehe **Schema 4.12**).



Schema 4.12 Synthese der Verzweigungseinheit 4-Triallyl(methyl)phenol **31** nach a) Literatur⁹⁸ und b) analog zur Synthese von Nona(allyl)mesitylen **22**.

Die durch Säulenchromatographie isolierte Substanz wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert, wobei sowohl die charakteristischen Signale der aromatischen Protonen sowie der Allylprotonen unmittelbar zu erkennen sind (siehe **Abbildung 4.4**). Die für *para*-substituierte Aromaten erwartete Aufspaltung der aromatischen Signale in zwei Dubletts ist dabei zwar zu erahnen, jedoch ist bei genauer Betrachtung das Vorliegen von zwei unterschiedlichen Substanzen zu erkennen. Das nicht Vorhandensein des Signals des phenolischen Protons und die Anwesenheit von zusätzlichen Signalen legen nahe, dass die Etherspaltung nicht von Erfolg war oder eine Nebenreaktion stattgefunden hat. Durch Analyse der Multiplizitäten, Kopplungskonstanten und Integrale konnten zwei Strukturvorschläge erarbeitet werden, bei denen es sich zum einen um den Ethyl-Ether **32** und zum anderen um den Allyl-Ether **33** des

Triallyl(methyl)phenols handelt. Die Strukturvorschläge konnten schlussendlich durch die ausgezeichnete Übereinstimmung mit den simulierten ^1H -NMR-Spektren bestätigt werden. Beide Ether liegen näherungsweise äquimolar im Gemisch vor.

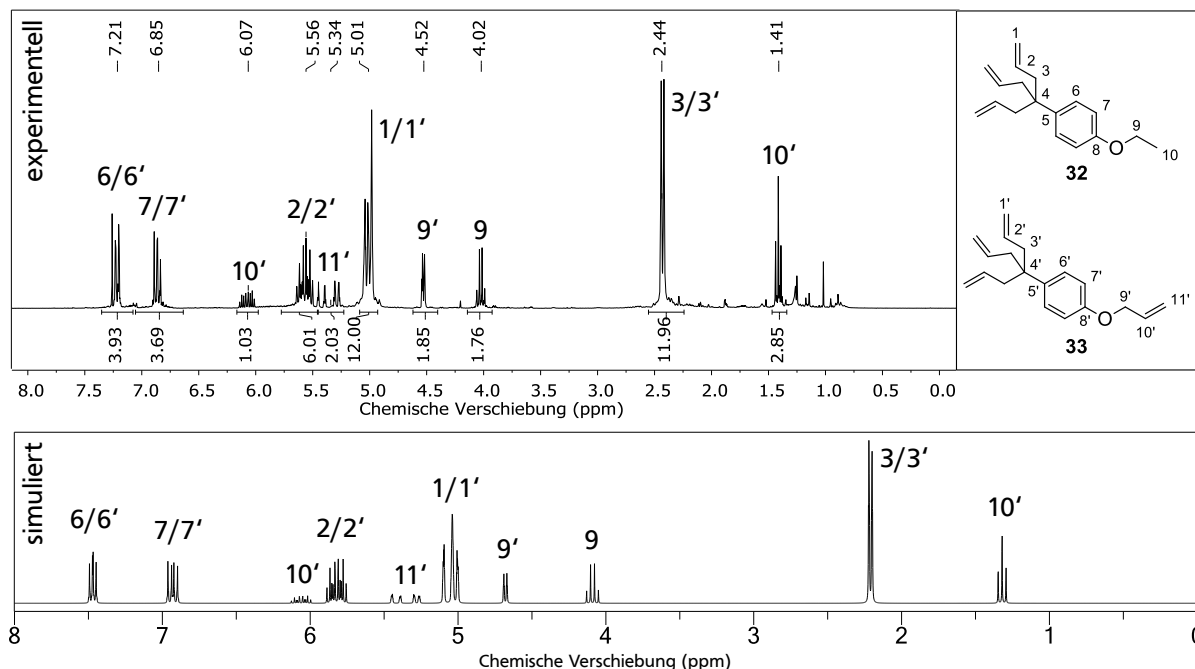
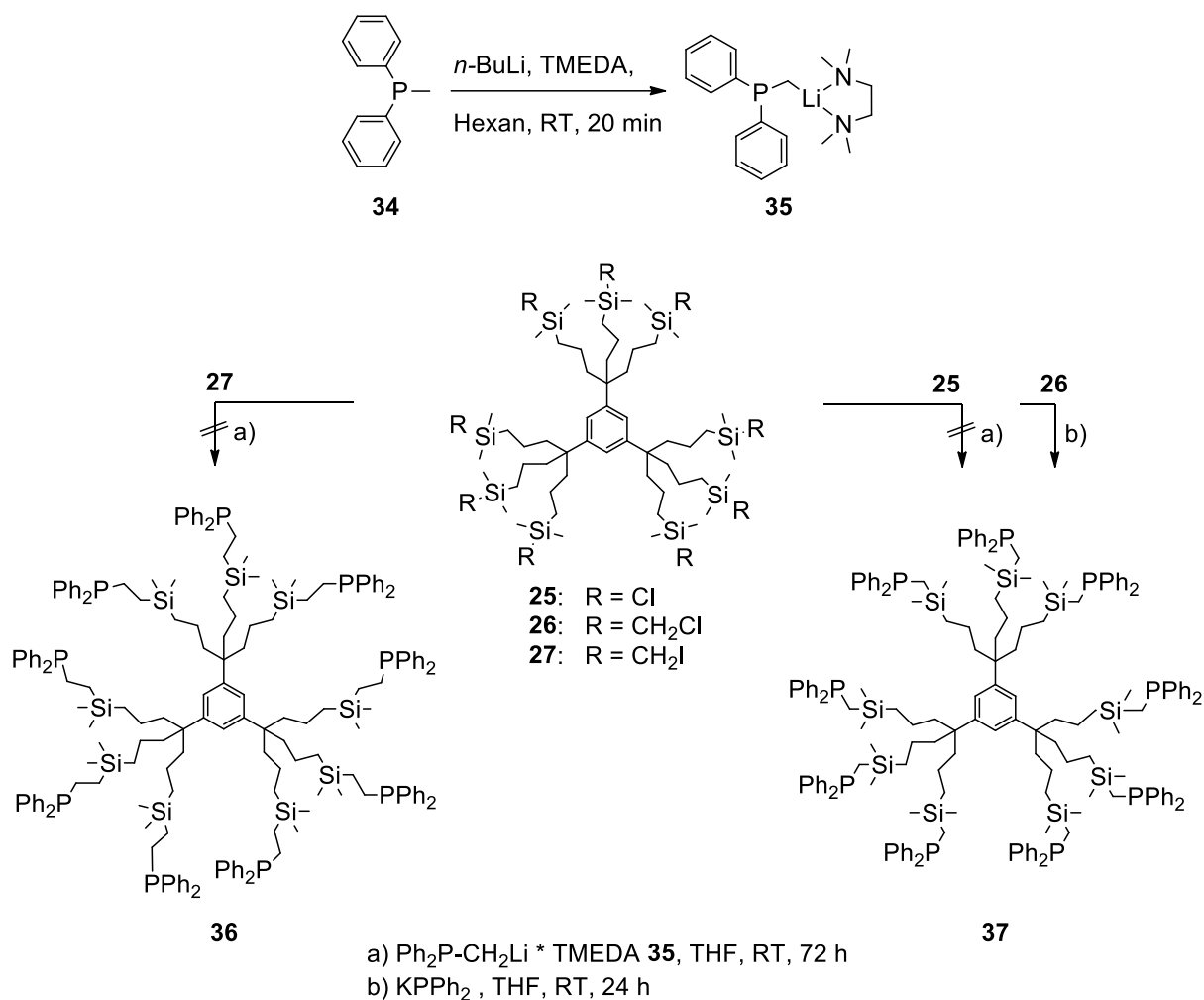


Abbildung 4.4 ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Gemischs der Verbindungen **32** und **33** (oben) sowie Simulation des Spektrums beider Substanzen im Gemisch (unten). Die Verbindungen liegen im Verhältnis 1:1 vor.

Da das Triallyl(methyl)phenol **31** ebenso wenig unter den Bedingungen für die Synthese von Nona(allyl)mesitylen **22** erhalten werden konnte, wurde die Herstellung dieser Verzweigungseinheit nicht weiter verfolgt. An dessen Stelle galt es einen anderen Baustein zu synthetisieren, der funktionalisierbare Doppelbindungen enthalten sollte. Aus Arbeiten von RÜTTIGER sowie APPOLD *et al.* ist bekannt, dass es möglich ist, 1,2-Polyisopren zu hydrosilylieren und anschließend weiter zu funktionalisieren.^{130, 131} Aufgrund dieser Tatsache sollten Isoprenyl-Makroanionen dafür verwendet werden, um das Dendrimer **21** zu funktionalisieren (vgl. **Schema 4.8**). Die Synthese von Polymer-basierten Ligandensystemen ist in **Abschnitt 4.1.3** gezeigt.

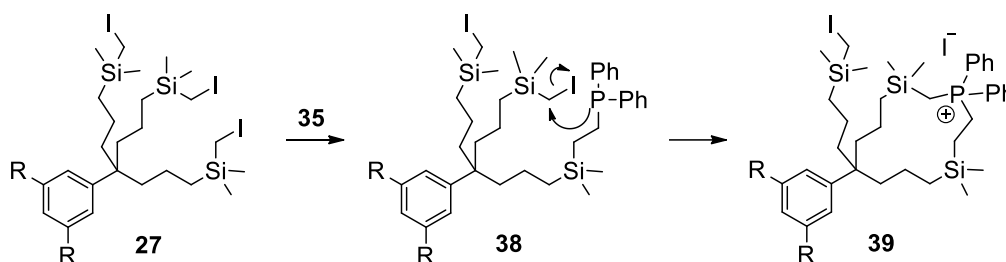
Nachfolgend wird die Phosphinierung der erfolgreich synthetisierten Allyl-Dendrimer-Grundgerüste **25**–**27** betrachtet. Formell handelt es sich bei diesen Strukturen nicht um Dendrimere, da sie nicht rekursiv in Generationen aufgebaut sind, sondern lediglich hochverzweigt sind. In der 0. Generation weisen die vorliegenden Moleküle jedoch bereits neun funktionalisierbare Gruppen auf. Dies liegt im Bereich der in **Abschnitt 4.1.1** behandelten Dendrimere, sodass dennoch versucht wurde, die im Folgenden als G_0 bezeichneten Bausteine zu funktionalisieren.



Schema 4.13 Synthese der phosphinierten Dendrimere $\text{G}_0\text{-(SiCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_9$ **36** sowie $\text{G}_0\text{-(SiCH}_2\text{PPh}_2)_9$ **37**.

Die Chlor- bzw. Iodomethyl-Silan funktionalisierten Verbindungen **25** und **27** wurden mit Diphenylphosphinomethyl-Lithium*TMEDA (DPPM-Li) **35** umgesetzt, welches aus Diphenyl(methyl)phosphin **34** durch Zugabe von *n*-Butyllithium in Anwesenheit von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) erhalten werden kann (siehe **Schema 4.13**). Im Fall der Umsetzung des Iodomethylsilan-funktionalisierten Dendrimers **27** zum Dendrimer $\text{G}_0\text{-(SiCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_9$ **36** konnte durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung die Umsetzung der Iodomethylengruppe verfolgt werden, deren Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 1.97 ppm liegt. Das Verschwinden dieses Signals sowie das Erscheinen mehrerer Signale von 0.25 – 0.75 ppm nach der Reaktion kann als Indiz für das Stattfinden einer Umsetzung gedeutet werden. Im Fall der Umsetzung des Chlorsilan-funktionalisierten Dendrimers **25** konnte das Erscheinen eines neuen Signals bei 1.3 ppm beobachtet werden, welches eindeutig der neu entstandenen Methylengruppe des DPPM-Motivs zuzuordnen ist. In beiden Fällen ist jedoch eine Vielzahl weiterer, nicht eindeutig zuordenbarer Signale zu verzeichnen. Da wegen der ausgeprägten Sauerstofflabilität der Alkyl-Aryl-Phosphine keine Aufreinigung der Substanzen möglich war, konnten die Zielverbindungen **36** und **37** nicht isoliert werden.

Des Anscheins nach ist besonders bei der Verwendung des Iodomethylsilan-funktionalisierten Dendrimers **27** das Stattfinden von Nebenreaktionen zu beobachten. Eine mögliche Erklärung könnte die Bildung eines intramolekularen Ylids **39** sein (siehe **Schema 4.14**). Die gute Abgangsgruppenqualität des Iodids, die schlechte Nukleophilie des DPPM-Li sowie die räumliche Nähe funktioneller Gruppen innerhalb des Dendrons könnten dabei das Auftreten der Reaktion begünstigen. Die gleichzeitige Verwendung einer schlechteren Abgangsgruppe sowie eines besseren Nukleophils könnte diese Reaktion jedoch möglicherweise unterbinden.



Schema 4.14 Postulierte Bildung eines intramolekularen Ylids **39**.

Das Chloromethylsilan-substituierte Dendrimer $G_0-(SiCH_2Cl)_9$ **26** wurde anstelle des entsprechenden Iodids eingesetzt, um die postulierte Nebenreaktion zu unterbinden, da es sich bei dem Chlorid um eine schlechtere Abgangsgruppe handeln sollte. Bei der Zugabe des Nukleophils in Form einer intensiv roten Kaliumdiphenylphosphid-Lösung in THF trat jedoch eine sofortige Entfärbung ein, was für ein schnelles Abreagieren des Nukleophils spricht. Das Produkt wurde wie zuvor mittels NMR-Spektroskopie untersucht und dessen Bildung anhand unterschiedlicher Messungen bestätigt. Die Analyse mittels 1H -NMR-Spektroskopie zeigt das Abreagieren der Chlormethylgruppe (C_8) anhand des Verschwindens des Protonensignals bei 2.73 ppm und dem gleichzeitigen Erscheinen eines Signals bei 1.31 ppm. Die vollständige Zuordnung aller Protonen- und Kohlenstoff-Signale konnte des Weiteren anhand von HSQC- und HMBC-Korrelationsspektren vorgenommen werden. Eine für Diaryl(monoalkyl)phosphine typische chemische Verschiebung von -22.12 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum unterstützt zudem die Bildung der C_8 -P-Bindung und damit der gewünschten Struktur (siehe **Abbildung 4.5**). Zudem ist es möglich, Kopplungen aller Bausteine, aus denen das Dendrimer aufgebaut ist, im HMBC-Korrelationsspektrum zu beobachten. Die Kopplungen zwischen den Mesitylen-, Allyl-, Silan- und Phosphin-Bausteinen sind im HMBC-Spektrum der **Abbildung 4.5** entsprechend mit farbigen Pfeilen (pink, orange, gelb und rot) markiert und zusätzlich an der Struktur des Moleküls vermerkt. Weiterhin können charakteristische $^1J(C-P)$ sowie $^2J(H-P)$ heteronukleare Kopplungen im 1H -entkoppelten ^{13}C -Spektrum bzw. 1H -nicht-entkoppelten ^{31}P -Spektrum mit Kopplungskonstanten von 30.2 Hz bzw. 6.4 Hz beobachtet werden (siehe **Abbildung 4.5** blau/grün).

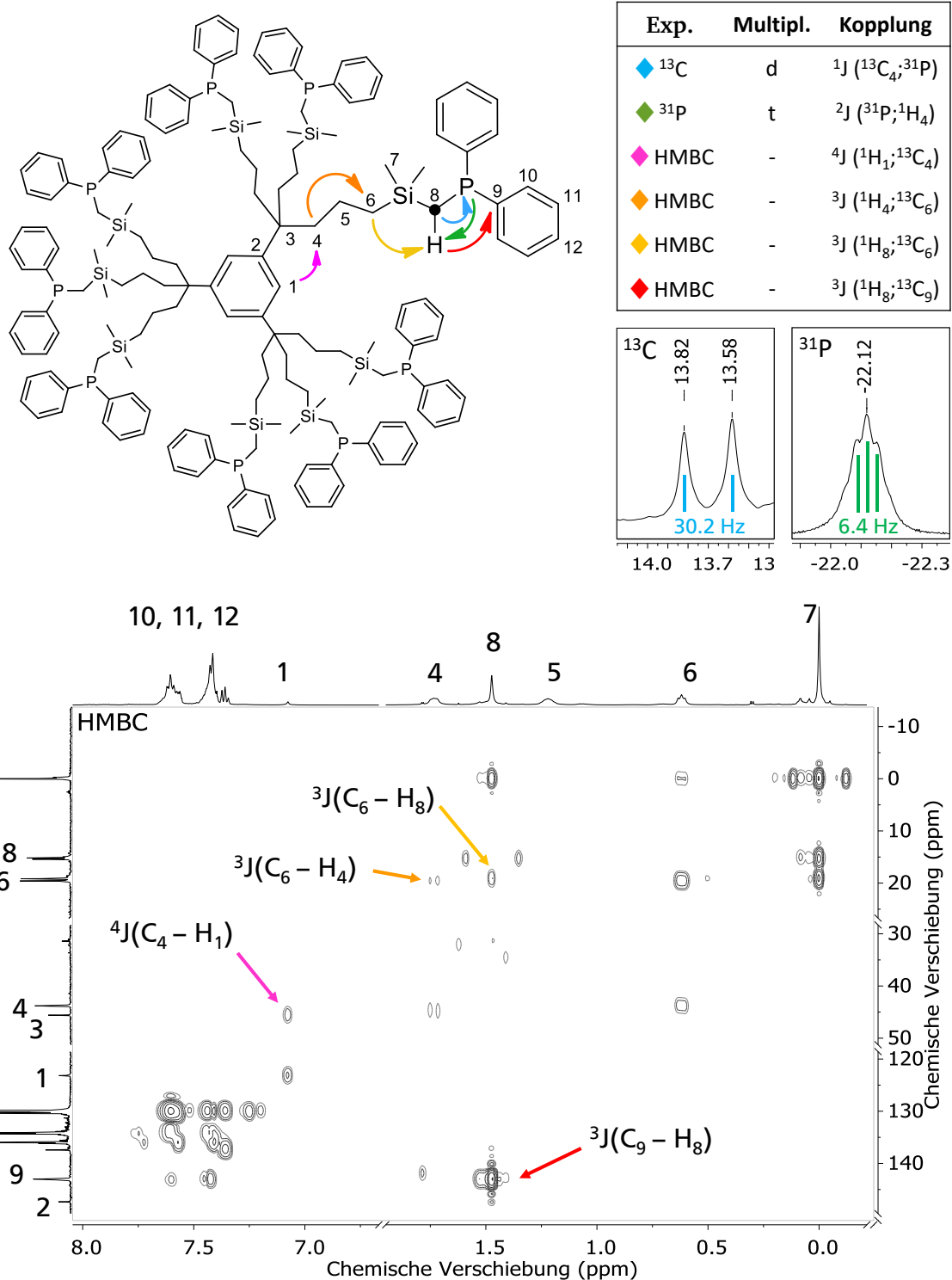
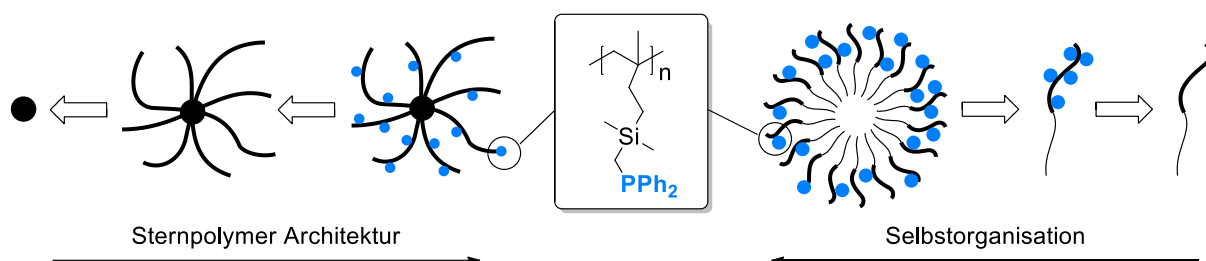


Abbildung 4.5 NMR-spektroskopische Untersuchung des phosphinierten Dendrimers $\text{G}_0(\text{SiCH}_2\text{PPh}_2)_9$ **37**. Die Ausbildung der $\text{C}_8\text{-P}$ -Bindung kann durch charakteristische C-P (blau) sowie H-P (grün) Kopplungen nachgewiesen werden. Die gesamte Struktur des Moleküls kann anhand des HMBC-Korrelationsspektrums bestätigt werden.

4.1.3. 1,2-Polyisopren-basierte Phosphinliganden

Polyisopren (PI) kann je nach Syntheseführung in drei unterschiedlichen Verknüpfungsarten vorliegen. Wird die anionische Polymerisation von PI im polar aprotischen Lösungsmittel THF bei tiefen Temperaturen durchgeführt, können neben der (*cis/trans*)-1,4- und der 3,4-Verknüpfung auch hohe Anteile der 1,2-Verknüpfung erhalten werden. Die 1,2-Verknüpfung zeichnet sich dadurch aus, dass eine vinylische Seitengruppe in der Wiederholungseinheit enthalten ist, welche weiterhin chemisch adressiert werden kann. Aufgrund dieser Tatsache ist es möglich, Grundgerüste aus PI oder PI-enthaltenden Blockcopolymeren aufzubauen, welche anschließend funktionalisiert werden können. Vor allem bieten sich Stern-Polymer-Architekturen sowie durch Selbstorganisation in Lösung gebildete Aggregate wie sphärische Mizellen an, um eine Peripherie-substituierte dendrimeren-ähnliche Morphologie zu erzeugen (siehe **Schema 4.15**). Beide Strategien weisen dabei Vorteile, jedoch auch Nachteile auf. Während die Synthese von linearen Blockcopolymeren durch die anionische Polymerisation gut durchführbar ist, unterliegt die Selbstorganisation der Polymere in Lösung vielen Einflussfaktoren. Das nicht triviale Vorliegen von Mizellen in der erwünschten Anwendung muss daher – nach Möglichkeit – gezielt herbeigeführt werden. Sternpolymere liegen hingegen durch ihre intrinsische Struktur bereits wie eine fixierte Mizelle vor, weswegen keine Selbstorganisation herbeigeführt werden muss. Die Generierung dieser komplexen Architekturen ist jedoch mit einem erhöhten synthetischen Aufwand verbunden. Im Folgenden sollen beide Konzepte beleuchtet werden.

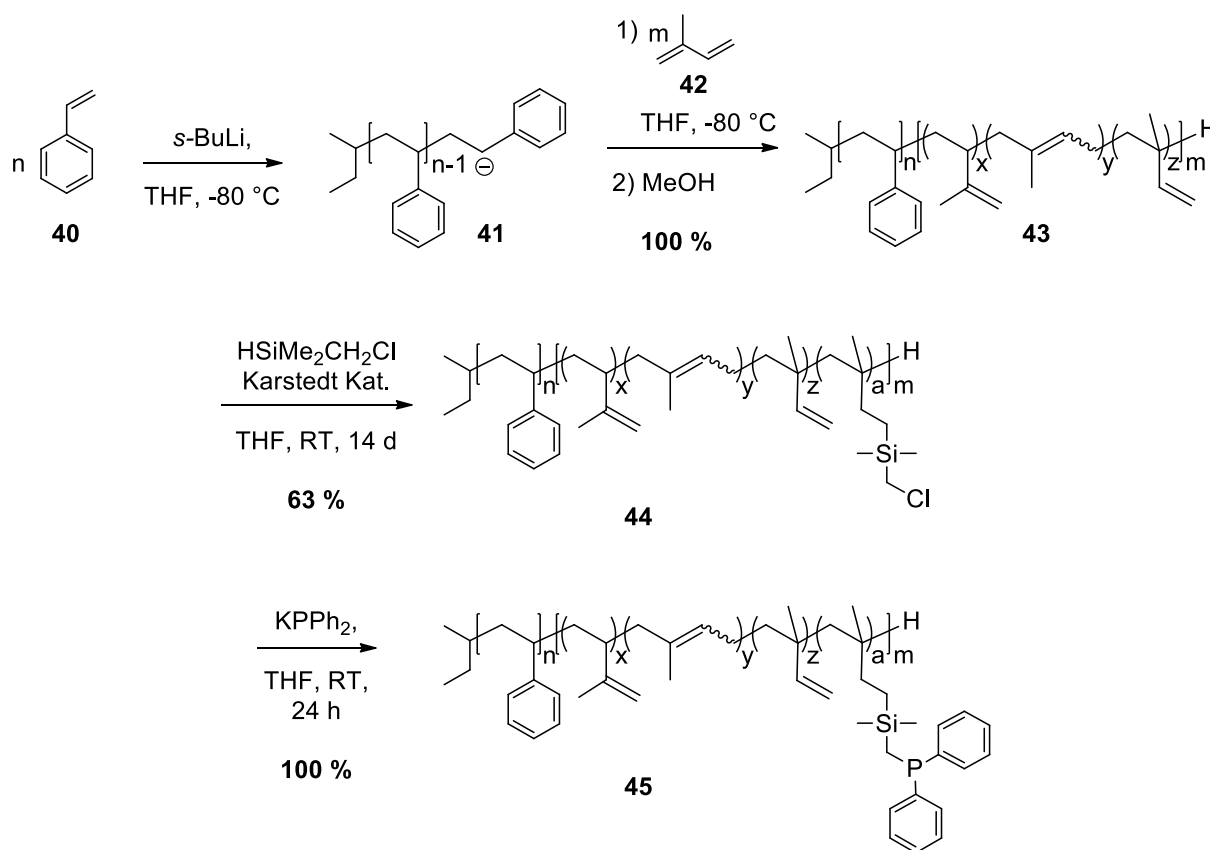


Schema 4.15 Ansätze zur Generierung von phosphinhaltigen, sphärischen Polymerarchitekturen und Aggregaten.

Da die Hydrosilylierung und weitergehende Funktionalisierung von 1,2-PI bereits einschlägig in der Literatur^{130, 131} demonstriert wurde, sollte die im vorigen Kapitel erfolgreich durchgeführte Funktionalisierungssequenz von Hydrosilylierung und anschließender Phosphinierung durch nukleophile Substitution auf PI-basierte Polymere übertragen werden. Die Funktionalisierungssequenz wurde zunächst auf ein lineares Blockcopolymer aus Polystyrol (PS) und PI angewendet. Einerseits konnte hierdurch der Transfer der Funktionalisierungssequenz auf PI überprüft werden. Andererseits sollte das funktionalisierte PS-*b*-PI in der Lage sein, in Lösung mizellare Strukturen auszubilden.

Synthese linearer 1,2-Polyisopren-basierter Phosphinliganden

Das Blockcopolymer PS-*b*-PI **43** wurde durch sequenzielle anionische Polymerisation synthetisiert. Dazu wurde Styrol **40** bei tiefen Temperaturen in THF durch Zugabe von *s*-Butyllithium polymerisiert und – nach vollständigem Umsatz des ersten Monomers – Isopren **42** als zweites Monomer hinzugegeben (siehe **Schema 4.16**). Das Blockcopolymer **43** konnte in vollständiger Ausbeute erhalten werden, wie es für anionische Polymerisationen typisch ist. Das Molekulargewicht sowie das Blocklängenverhältnis des Polymers wurde anhand von GPC-Messungen sowie ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Die Molekulargewichte der Blöcke belaufen sich dabei zu M_n (PS, GPC) = 12 500 g mol⁻¹ sowie M_n (PI, NMR) = 12 600 g mol⁻¹. Durch die Polymerisation in dem polaren Lösungsmittel THF konnte ein hoher Anteil des 1,2-PI's von 33.6 % erhalten werden, was im Mittel einer Anzahl von $z = 62$ 1,2-PI-Wiederholungseinheiten pro Polymerkette entspricht.



Schema 4.16 Synthese des DPPM-funktionalisierten PI-basierten Polymers PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂PPh₂ **45** nach Hydrosilylierung des Blockcopolymers PS-*b*-PI **43**.

Das Polymer **43** wurde anschließend in Anwesenheit des KARSTEDT-Katalysators mit Dimethyl(chloromethyl)silan hydrosilyliert. Bei der Hydrosilylierung, welche normalerweise in polaren Lösungsmitteln schnell abläuft, konnte trotz eines Überschusses des Silans nach zweiwöchiger Reaktion in THF nur ein 63%iger Umsatz des 1,2-PI's mittels

^1H -NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Dies entspricht einer Anzahl von $a = 39$ Wiederholungseinheiten je Polymerkette, die erfolgreich hydrosilyliert werden konnten. Der Umsatz kann anhand der Verringerung des Signals der basisliniengetrennten vinylischen Protonen (6) des 1,2-PI's bei 5.76 ppm berechnet werden (siehe **Abbildung 4.6**). Die anschließende Phosphinierung der Chlormethylen-Gruppe des Polymers PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂Cl **44** wurde in Analogie zur Synthese des Dendrimers **37** durch Zugabe von Kaliumdiphenylphosphid in THF durchgeführt. Auch in diesem Fall kam es bei der Reaktion zu einer sofortigen Umsetzung des Nukleophils, wodurch eine schnelle Entfärbung bei Zugabe des intensiv roten

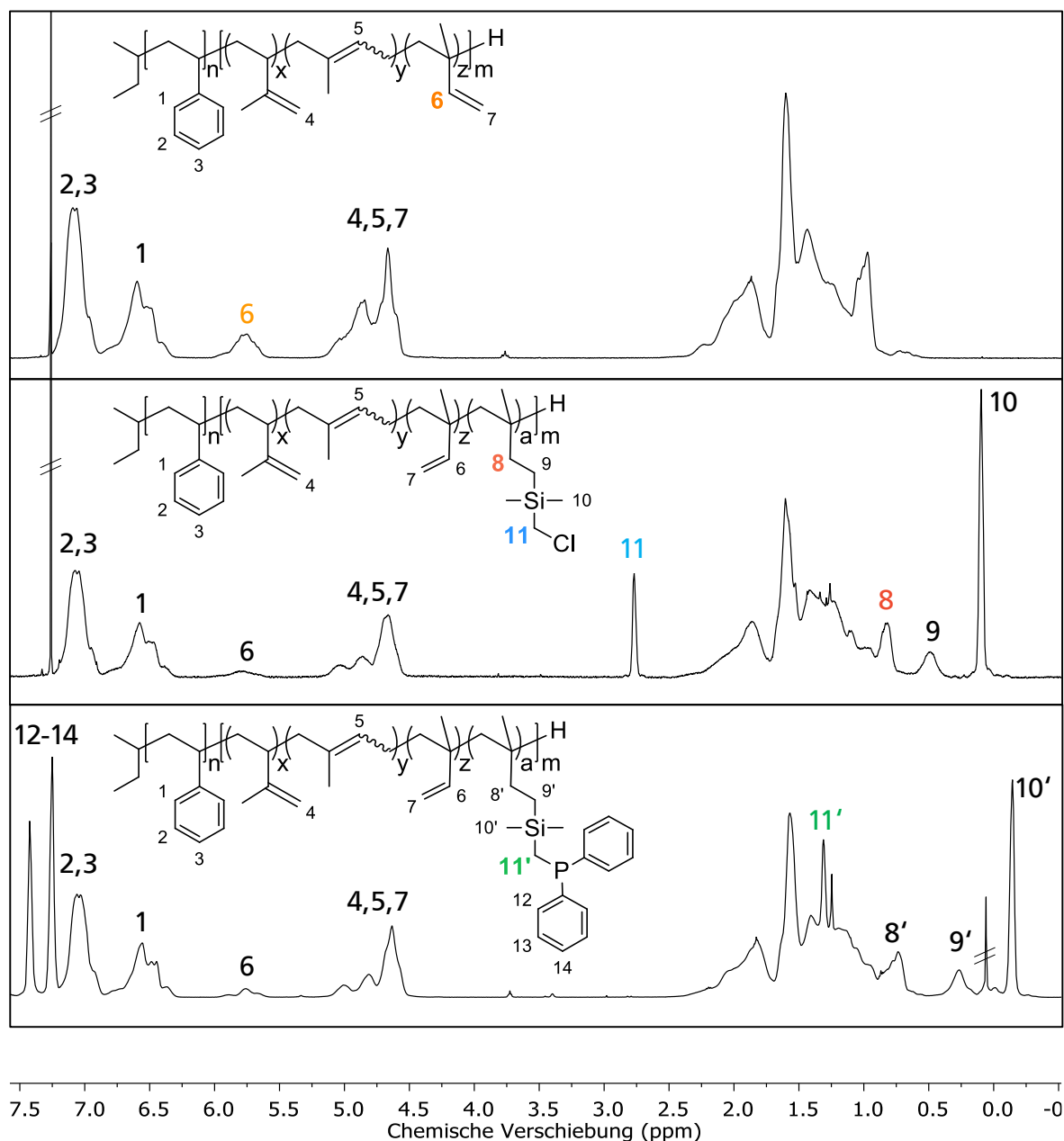


Abbildung 4.6 ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Polymere PS-*b*-PI **43** (oben), PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂Cl **44** (Mitte) sowie PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂PPh₂ **45** (unten).

Nukleophils beobachtet werden konnte. Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie konnte der vollständige Umsatz der Chlormethylengruppe bestätigt werden. Ein klares Indiz dafür ist das vollständige Verschwinden des dazugehörigen Signals bei 2.76 ppm (11) und das Erscheinen eines Signals bei 1.31 ppm (11'), welches der Methylengruppe der DPPM Einheit zuzuordnen ist. Weiterhin sind die Signale der aromatischen Protonen des Phosphins bei 7.25 sowie 7.42 ppm (12-14) zu beobachten. Zusätzlich kann mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie das zu erwartende Signal des DPPM-Phosphoratoms bei -22.20 ppm beobachtet werden. Obwohl eine Aufspaltung des Phosphor Signals zu einem Triplett erwartet wird, kann diese Aufspaltung in der Messung nicht beobachtet werden, was auf die polymertypische Linienverbreiterung des Signals zurückzuführen ist. Die Aufspaltung des $^{13}\text{C}_{11}$ (DEPT)-Signals bei 13.61 ppm zu einem Dublett ($^1J(\text{C-P}) = 29.9 \text{ Hz}$) kann hingegen, erstaunlicherweise, beobachtet werden. Die verfolgte Funktionalisierungssequenz zur Darstellung des Polymers PS-*b*-PI-g-SiCH₂PPh₂ **45** konnte somit erfolgreich durchgeführt werden.

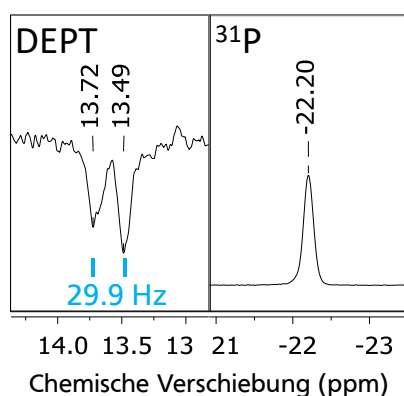


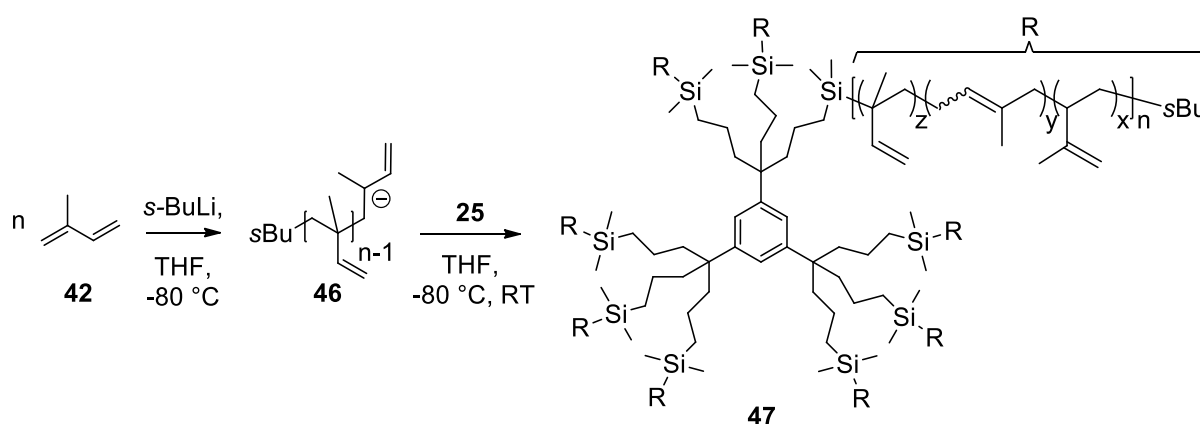
Abbildung 4.7 Diagnostische Signalaufspaltung durch heteronukleare C-P/H-P Kopplung in DEPT sowie ^{31}P -NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Polymers **45**.

Synthese von verzweigten Phosphinliganden auf Basis von 1,2-PI-Sternpolymeren

Die etablierte Funktionalisierungssequenz wurde im Folgenden auf Sternpolymere übertragen, wobei jedoch zunächst eine geeignete Synthese für diese verzweigten Architekturen erarbeitet werden musste. Die angestrebten Sternpolymere sollten mittels anionischer Polymerisation synthetisiert, da diese für die Synthese von PI bzw. PS-*b*-PI Blockcopolymeren sehr geeignet ist. Bei der Synthese von Sternpolymeren kann grundlegend zwischen drei verschiedenen Ansätzen unterschieden werden. Einerseits können Verzweigungselemente eingesetzt werden, die, ähnlich zum Aufbau von Dendrimeren, für ein Auffächern der Struktur sorgen. Andererseits sind *grafting-to*- und *grafting-from*-Techniken denkbare Ansätze zur Generierung von Sternpolymeren. Während beim *grafting-from* ein *x*-funktioneller Initiator für die Synthese eines

x -armigen Sternpolymers von Nöten ist, kann beim *grafting-to* ein gängiges lineares Makroanion verwendet werden, um einen x -funktionellen Kern zu funktionalisieren. Wie es für die anionische Polymerisation üblich ist, ist jedoch die Reinheit der verwendeten Chemikalien und Apparaturen von entscheidender Bedeutung, damit wohldefinierte Polymerarchitekturen generiert werden können.

In Anlehnung zum *grafting-to* von Polymethacrylat-Makroanionen auf Chlorsilan-funktionalisierte Polymere¹³⁰ sollte der Chlorsilan-funktionalisierte Kern $G_0-(SiCl)_9$, **25** durch Polyisoprenyl-Makroanionen funktionalisiert werden. So wurden die Makroanionen nach der *s*-BuLi initiierten Polymerisation von Isopren in THF bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ zum Kern **25** hinzugegeben (siehe **Schema 4.17**).



Schema 4.17 Synthese des $G_0-(SiCl)_9$ **25**-basierten PI-Sternpolymers **47**. Zur Vereinfachung von **46** ist nur die Wiederholungseinheit der 1,2-PI-Verknüpfung gezeigt.

Der Kern wurde dabei in einem definierten Überschuss bezogen auf die Anzahl an Makroanionen eingesetzt, da damit zu rechnen war, dass eine vollständige Substitution aller Chlorsilanfunktionalitäten sterisch bedingt nicht möglich ist. Der Einsatz von 3/9 bzw. 6/9

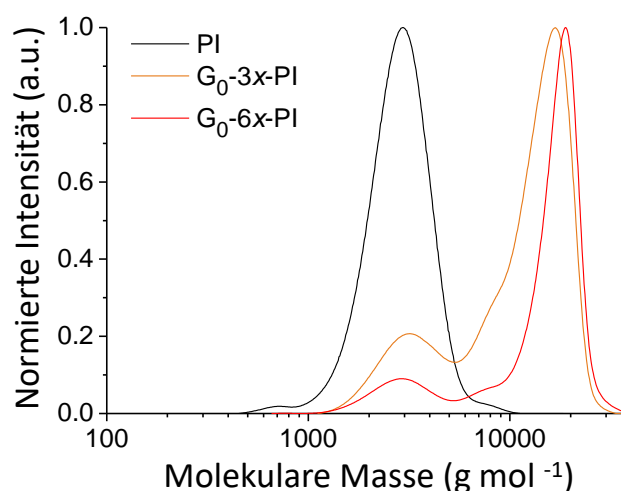
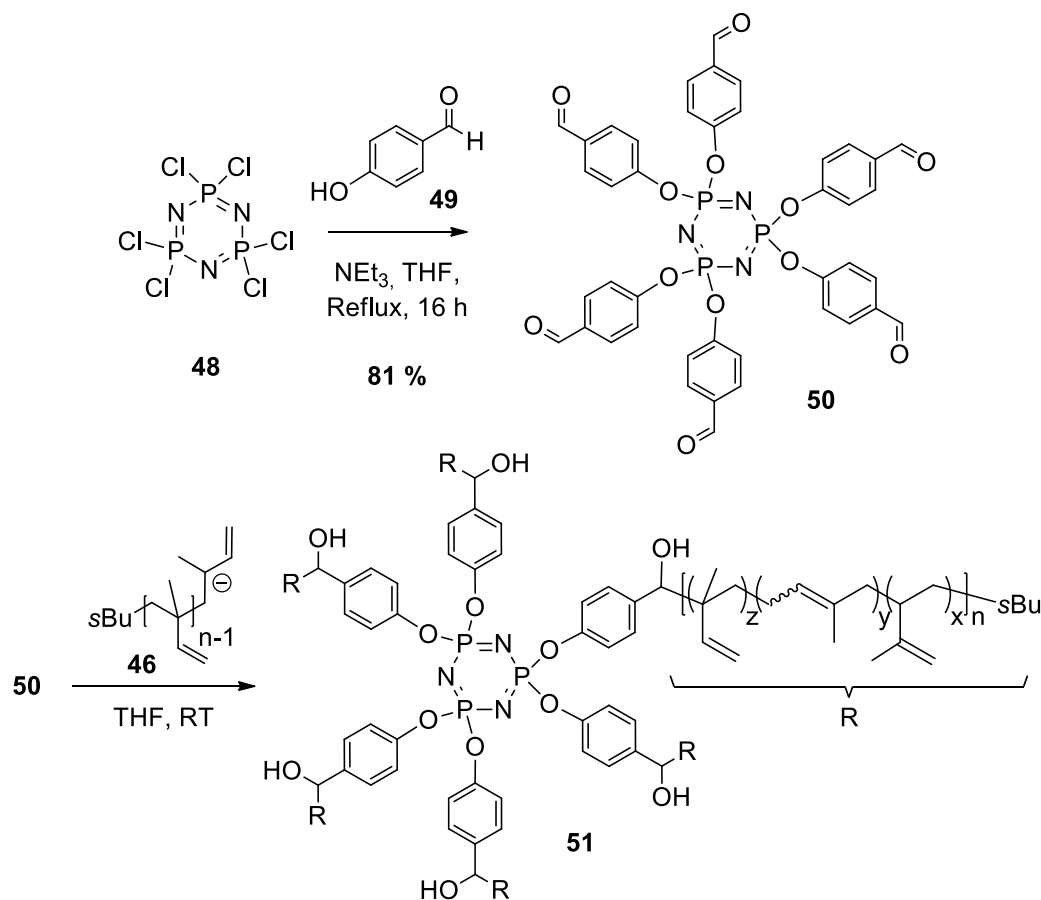


Abbildung 4.8 GPC-Messung von G_0-SiCl_9 -basierten PI-Sternpolymeren.

Äquivalenten lebender Makroanionen für die Funktionalisierung zeigt, dass die Bildung des G_0 -3x-PI bzw. des G_0 -6x-PI Sternpolymers erfolgreich war. Allerdings können trotzdem nicht gebundene Anteile des Homopolymers bei der Untersuchung der Polymere mittels GPC beobachtet werden (siehe **Abbildung 4.8**). Die Anteile an nicht gebundenem PI betragen hierbei 18 % im Fall des G_0 -3x-PI bzw. 13 % für das G_0 -6x-PI. Diese Anteile sprechen dafür, dass es sich bei den Homopolymeranteilen um Kettenabbrüche durch Verunreinigungen handelt und nicht um sterisch bedingte Nichtanbindungen. Da es jedoch nicht möglich war, den Kern **25** für den Einsatz in der anionischen Polymerisation weiter aufzureinigen, konnte das Auftreten von Abbruchreaktionen nicht verhindert werden. Somit kann die Sternpolymersynthese durch *grafting-to* zwar als teilweise erfolgreich betrachtet werden, jedoch sollten weitere Strategien evaluiert werden.

Carbonylverbindungen können in der anionischen Polymerisation für die Endfunktionalisierung von Makroanionen eingesetzt werden. Aufgrund der hohen Reaktivität von Aldehyden könnten diese eine vielversprechende funktionelle Gruppe sein, um die Anbindung von Makroanionen an einen mehrfach-funktionalisierten Kern herbeizuführen. Hexachlorocyclotriphosphazen (HCP) **48** hat sich sowohl im Fall von Dendrimeren als auch bei der Generierung von



Schema 4.18 Synthese des HCP-**48**-basierten PI-Sternpolymers **51**. Zur Vereinfachung von **46** ist nur die Wiederholungseinheit der 1,2-PI-Verknüpfung gezeigt.

Sternpolymeren über die anionische Polymerisation als wertvoller Synthesebaustein bewiesen. Aus diesem Grund wurde das nach der Literatur¹³² synthetisierte Aldehyd-funktionalisierte Cyclotriphosphazen (Phos-Ald₆) **50** für die Anbindung von Makroanionen eingesetzt (siehe **Schema 4.18**). Die Funktionalisierung des HCP's **48** durch 4-Hydroxybenzaldehyd **49** erfolgte unter basischen Bedingungen in der Siedehitze. Das Produkt Phos-Ald₆ **50** konnte nach Kristallisation und einer damit einhergehenden sehr hohen Reinheit in 81 %iger Ausbeute isoliert werden. Wie im Fall des zuvor behandelten G₀-(SiCl)₉-basierten PI-Sternpolymers **47** wurden nun ebenfalls kurze lebende PI-Makroanionen mit einem Molekulargewicht von $M_n = 1000 \text{ g mol}^{-1}$ zu den überschüssig vorliegenden Aldehyd-funktionalisierten Kernen gegeben. Die Analyse der entstehenden Sternpolymere mittels GPC zeigt, dass mit steigenden Äquivalenzstoffmengen der eingesetzten PI-Makroanionen der Anteil an ungebundenem PI-Homopolymer steigt. Dies spricht dafür, dass eine sterisch bedingte Nichtanbindung für das Vorliegen des Homopolymers verantwortlich ist. Das Phos-Ald₆-4x-PI-Sternpolymer **51** konnte jedoch mit einem zufriedenstellend geringen Homopolymer-Anteil von 4 % erhalten werden, sodass die Sternpolymersynthese auch in diesem Fall als teilweise erfolgreich angesehen werden kann (siehe **Abbildung 4.9**). Allerdings konnten nicht alle zur Verfügung stehenden funktionellen Gruppen des Kerns adressiert werden. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass bei höheren Molekularmassen der PI-Makroanionen die sterische Hinderung bei der Anbindung weiter zunehmen und eine vollständige Funktionalisierung dadurch weiter erschwert werden würde.

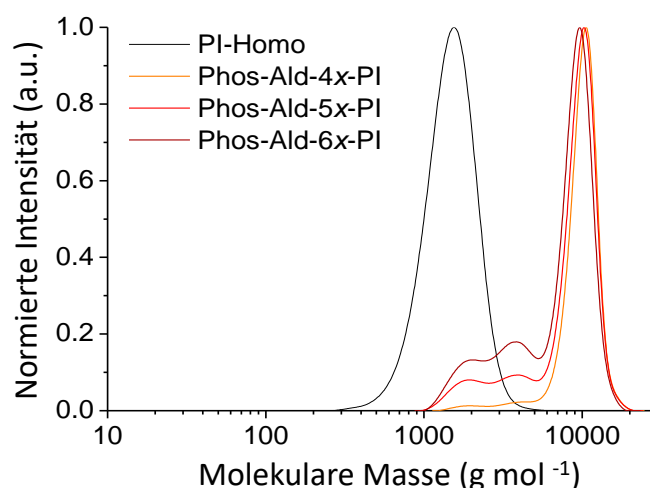
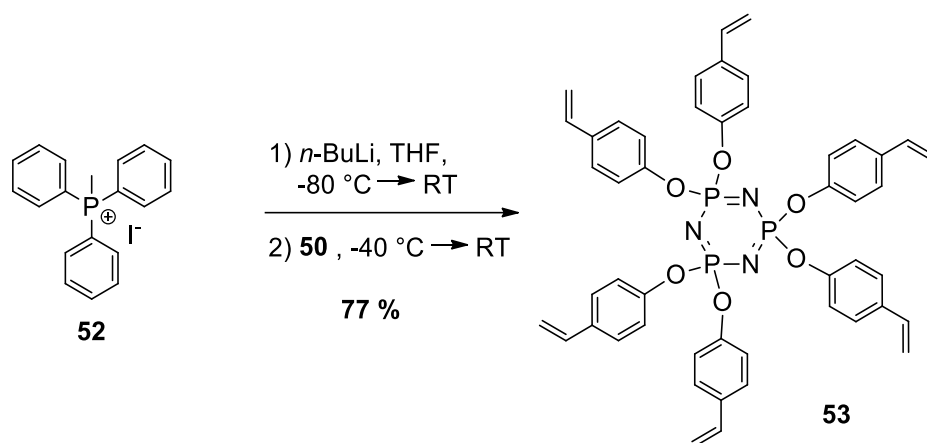


Abbildung 4.9 GPC-Messungen von PhosAld₆ basierten PI Sternpolymeren.

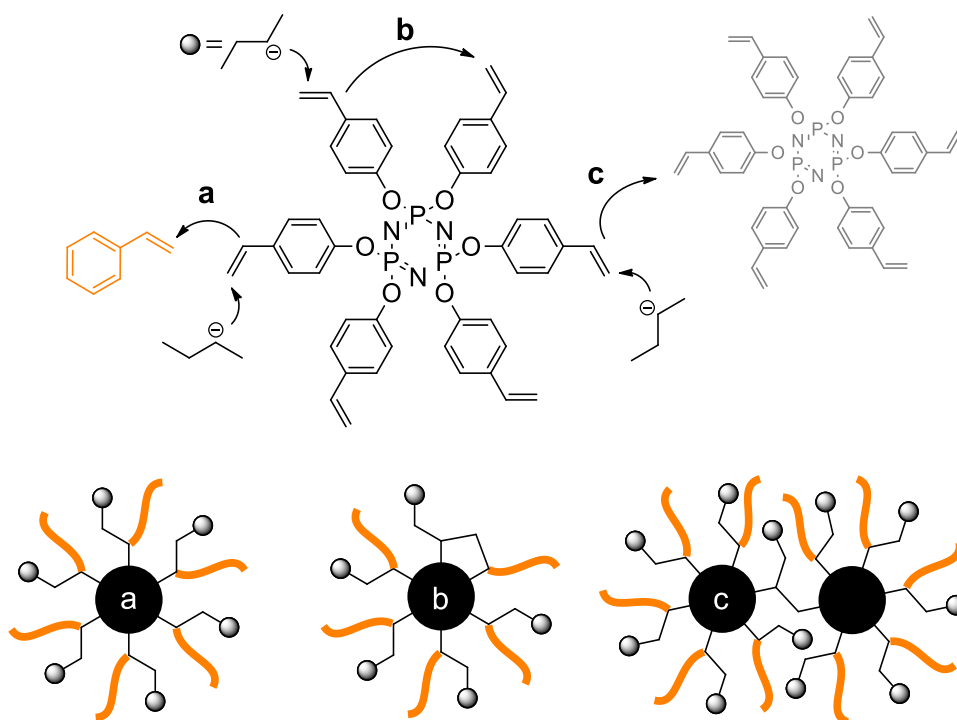
Im Gegensatz zu der Generierung von Sternpolymer-Architekturen mittels *grafting-to*, wobei lineare Makroanionen gebildet und an einen Kern angebunden werden, geht beim *grafting-from* die Polymerisation von einem multifunktionellen Stern-Initiator aus. Dieser mehrfach

funktionalisierte Kern ist dabei in der Lage, ein multidirektionales Kettenwachstum zu initiieren. Als Stern-Initiator soll ein 6-fach Hydroxystyryl-substituiertes Cyclotriphosphazen eingesetzt werden. Ausgehend von Phos-Ald₆ **50** wurden durch sechsfache WITTIG-Reaktion die entsprechenden Aldehyde in Vinylgruppen umgewandelt. Die Synthese des Stern-Initiators erfolgte durch Deprotonierung des Triphenyl(methyl)phosphiniodids **52** mit *n*-BuLi bei tiefen Temperaturen und anschließender Zugabe des Aldehyds bei -40 °C (siehe **Schema 4.19**). Der Sterninitiator Phos-Vin₆ **53** konnte durch säulenchromatographische Aufreinigung und anschließende Kristallisation in 71 %iger Ausbeute und hohen Reinheiten erhalten werden.



Schema 4.19 Synthese des Sterninitiators Phos-Vin₆ **53** durch WITTIG-Reaktion.

Damit Phos-Vin₆ als Sterninitiator eingesetzt werden konnte, musste dieser zunächst aktiviert werden. In Anlehnung an die Initiierung eines linearen Polystyrols sollte diese Aktivierung durch Addition von *s*-BuLi an die Styrylfunktionalitäten stattfinden (siehe **Schema 4.20**). Durch die Zugabe eines Monomers könnte schließlich das multidirektionale Wachstum gestartet werden. Auch die Generierung von Blockcopolymer-Armen wäre möglich, wenn mehrere Monomere sequenziell eingesetzt würden. Entscheidend für die Aktivierung des Initiators ist, dass möglichst alle Styrylreste gleichzeitig und quantitativ initiiert werden, um einen intramolekularen Angriff der Styrylreste untereinander zu verhindern. Durch eine hohe Verdünnung sollten intermolekulare Angriffe von Sterninitiatoren untereinander verhindert werden. Durch die Aktivierung bei möglichst tiefen Temperaturen sollte die Reaktivität der gebildeten Styrylanionen so weit herabgesetzt werden, dass intramolekulare Angriffe der Styrylreste untereinander idealerweise verhindert werden. Aufgrund der nicht gegebenen Löslichkeit des Sterninitiators in Cyclohexan musste die Aktivierung des Sterninitiators in THF durchgeführt werden. Es ist davon auszugehen, dass die damit verbundene hohe Reaktivität der gebildeten Styrylanionen im Aktivierungsschritt die Kontrolle über die Aktivierung erschwert.



Schema 4.20 Mögliche Reaktionspfade des Sterninitiators Phos-Vin₆ **53**: (a) Kettenwachstum, (b) intramolekularer Angriff sowie (c) intermolekularer Angriff. Die entstehenden Sternpolymere (unten, schematische Darstellung) weisen im Fall von Nebenreaktionen weniger (b) bzw. mehr (c) Arme auf.

Die Aktivierung einer 0.3 mM Sterninitiator-Lösung durch Zugabe von 6.00 Äq. *s*-BuLi führte in THF bei -80 °C zu einer Styrol-typischen orangenen sowie klaren Reaktionslösung. Durch die Zugabe von 600 Äq. Styrol nach einer Stunde wurde die Polymerisation initiiert. Nach einer Reaktionszeit von 1 h konnte nach wie vor eine orangene Färbung, jedoch ebenfalls eine Trübung, beobachtet werden (siehe **Abbildung 4.10**). Die Analyse mittels GPC zeigt, dass

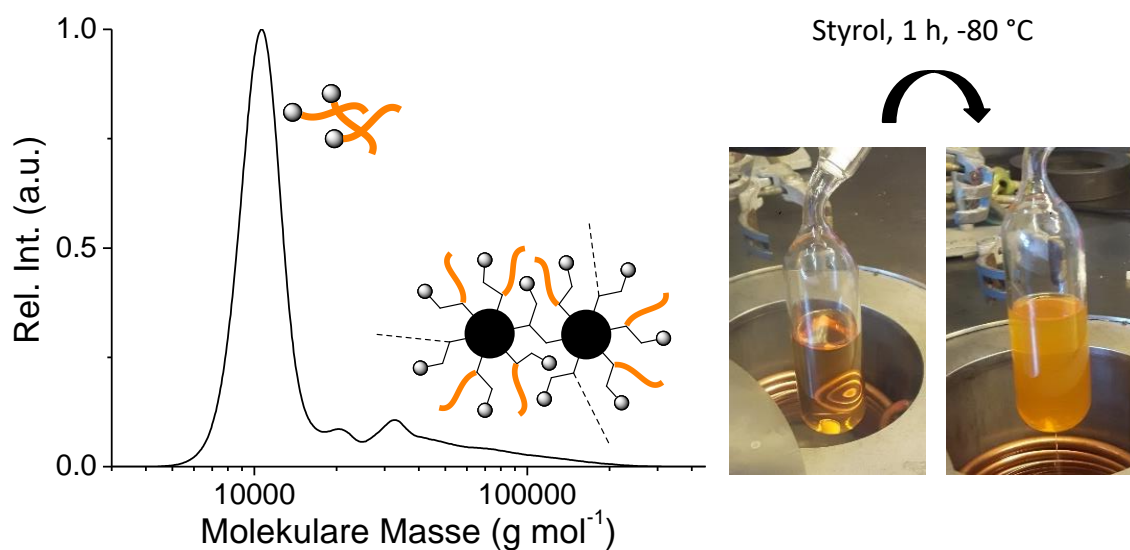


Abbildung 4.10 Links: GPC-Analyse des Polymers Phos-Vin₆-*x*-PS (Initiierung 6.00 Äq.). Rechts: Färbungen der Reaktionslösung nach der Aktivierung des Sterninitiators (a) und nach der Polymerisation (b).

überwiegend lineares PS-Homopolymer mit einem Molekulargewicht von 10^4 g mol^{-1} gebildet wurde, was einem Polymerisationsgrad von 100 Wiederholungseinheiten entspricht. Weiterhin ist die Bildung eines vernetzten hochmolekularen Anteils zu beobachten, welcher auf das Stattfinden von intermolekularen Angriffen während der Initiierung zurückzuführen ist. Dieser Anteil des Polymers ist zudem für die auftretende Trübung der Reaktionslösung verantwortlich. Wurde bei der Initiierung ein zweifacher Überschuss an *s*-BuLi (12.00 Äq.) für die Aktivierung des Sterninitiators eingesetzt, kann mittels GPC-Messungen erneut das Vorliegen von PS-Homopolymer nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu der zuvor betrachteten Reaktion können an dieser Stelle sowohl bei der 4-fachen sowie der 10-fachen molekularen Masse Sternpolymere mit einer verhältnismäßig engen Molekulargewichtsverteilung nachgewiesen werden. Die Synthese von Sternpolymeren mit definierten Armanzahlen sowie Molekulargewichten könnte somit nach dieser Methode prinzipiell erzielt werden, sowie es gelingt, die Aktivierung weiter zu optimieren.

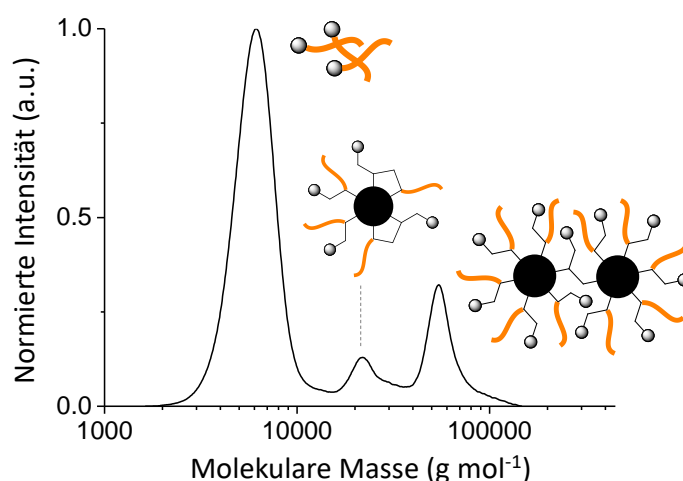
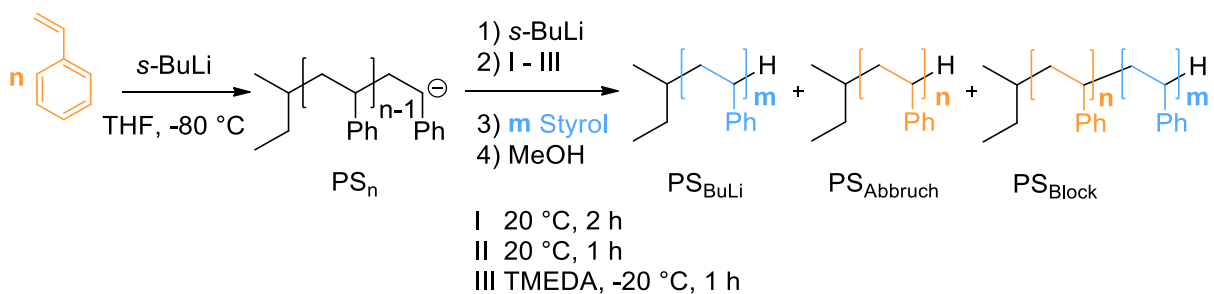


Abbildung 4.11 GPC-Analyse des Polymers Phos-Vin₆-x-PS (Initiierung 12.00 Äq.).

Die Aktivierung des Sterninitiators sollte anhand eines PS-basierten Modell-Systems optimiert werden. Die Absicht war es, ein PS_n-*b*-PS_m Blockcopolymer zu synthetisieren. Der entscheidende Schritt sollte dabei sein, dass vor der zweiten Zugabe des Monomers eine definierte Stoffmenge an überschüssigem Initiator eingesetzt werden sollte, welcher kontrolliert abreagiert, während die lebenden PS-Makroanionen nicht terminiert werden. Dazu wurde Styrol (*n* Äq.) durch Zugabe von *s*-BuLi (1.00 Äq.) in THF bei -80 °C initiiert, wodurch ein erstes Blocksegment (PS_n) erhalten wurde. Die somit vorliegenden PS-Anionen repräsentieren den aktivierten Sterninitiator. An dieser Stelle wurde erneut *s*-BuLi (1.00 Äq.) als Initiator eingesetzt. Durch die Durchführung eines weiteren Reaktionsschrittes reagiert der Initiator ab, wobei die PS-Makroanionen jedoch nicht terminiert werden dürfen. Die anschließende Zugabe von *m* Äq. Styrol kann nun zu drei Polymeren in vier Fällen führen (siehe auch **Schema 4.21**):

- 1) Kommt es zu einer erfolgreichen Vernichtung des überschüssigen Initiators, ohne dass lebende PS-Makroanionen terminiert werden, wird das gewünschte Blockpolymer $PS_n\text{-}b\text{-}PS_m$ (PS_{Block}) erhalten.
- 2) Kommt es nicht zu einer vollständigen Vernichtung des überschüssigen Initiators, werden neue PS-Ketten initiiert, sodass zusätzlich ein niedermolekulares PS_{BuLi} gebildet wird und der erste Block demnach nur weniger wächst als beabsichtigt.
- 3) Kommt es zu einer vollständigen Vernichtung des überschüssigen Initiators, jedoch auch zu einer Terminierung der PS-Makroanionen, wachsen nach der zweiten Monomerzugabe nur die lebenden Ketten weiter. Allerdings lagern diese vermehrt Monomer an, während die terminierten PS-Ketten nicht weiterwachsen können. Neben dem ersten Blocksegment (PS_{Abbruch}) wird ein Blockpolymer mit einem erhöhten Molekulargewicht erhalten.
- 4) Kommt es nicht zu einer vollständigen Vernichtung des überschüssigen Initiators und zudem zu einer Terminierung der PS-Makroanionen, werden neue niedermolekulare Ketten gebildet (PS_{BuLi}), während das erste Blocksegment teils unverändert vorliegt (PS_{Abbruch}) und teils zu einem höhermolekularen Blockpolymer führt (PS_{Block}).



Schema 4.21 Konzept der Untersuchung zur Vernichtung von $s\text{-BuLi}$ in Anwesenheit von lebenden PS-Makroanionen.

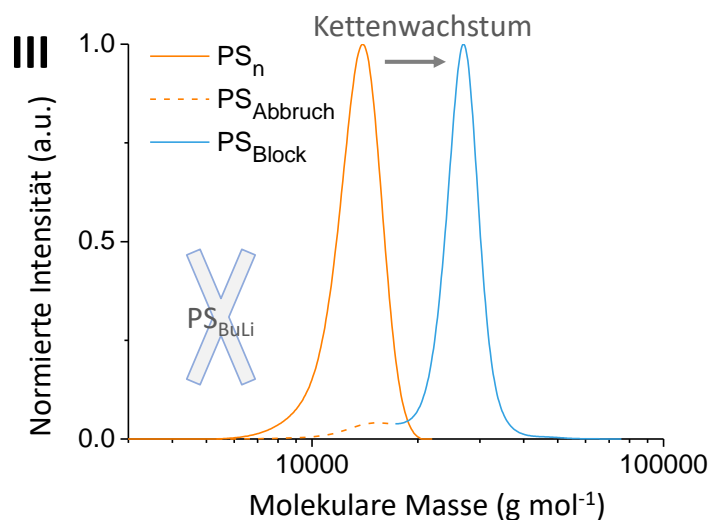


Abbildung 4.12 GPC-Analyse der Polymere PS_n sowie PS_{Block} nach Methode c).

Mittels GPC können die Molekulargewichte sowie die Massenanteile der einzelnen gebildeten Polymerfraktionen untersucht werden. Aus diesen Größen ist es anhand der **Gleichung (4.1.1)** möglich, den Stoffmengenanteil der stattgefundenen Kettenabbrüche zu berechnen. Anhand von **Gleichung (4.1.2)** kann aus dem Stoffmengenanteil des Blockpolymers dessen theoretisches Molekulargewicht bestimmt werden. Der Vergleich des theoretischen Molekulargewichts mit dem experimentell ermittelten Molekulargewicht des Blockpolymers kann als Kontrolle für die Bestimmung der Massenanteile aus der GPC herangezogen werden. Die Ergebnisse der Methoden I) – III) sind in **Tabelle 4.2** zusammengefasst.

$$mol\%(PS_{Block}) = 1 - \frac{\frac{wt\%(PS_n) \cdot M_n(PS_{Block})}{M_n(PS_n)}}{wt\%(PS_{Block}) + \frac{wt\%(PS_n) \cdot M_n(PS_{Block})}{M_n(PS_n)}} \quad (4.1.1)$$

$$M_n(PS_{Block,theo}) = M_n(PS_n) + \frac{M_n(PS_n)}{mol\%(PS_{Block})} \quad (4.1.2)$$

Tabelle 4.2 Zusammenfassung der mittels GPC bestimmten Massenanteile und Molekulargewichte aller Polymerfraktionen der Polystyrolproben I) – III) sowie deren berechnete Stoffmengenanteile.

$M_n / \text{kg mol}^{-1} \text{ a)}$						$wt\%$	$mol\%$		
	PS _n	PS _{BuLi}	PS _{Abbruch}	PS _{Block}	PS _{Block, theo}	PS _{Abbruch}	PS _{BuLi}	PS _{Abbruch}	PS _{Block}
I	17.0	-	17.0	45.0	52.4	29.0	0	52	48
II	9.3	-	9.3	22.6	22.7	15.5	0	31	69
III	13.1	-	14.2 ^{b)}	26.6	30.8	6.0	0	10	90

a) Bestimmung gegen Polystyrol Standards

b) Abweichung zu $M_n(PS_n)$ bedingt durch Kurvenverlauf

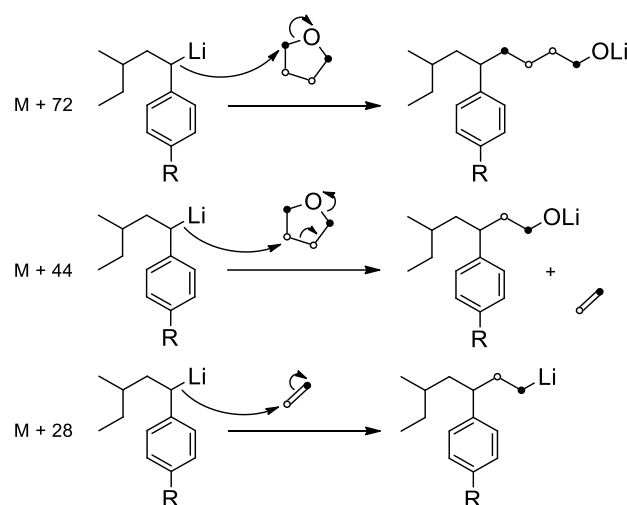
Die durchgeführten Modellpolymerisationen zeigen, dass es nach den Methoden I – III möglich ist, überschüssiges *s*-BuLi in Anwesenheit von lebenden PS-Makroanionen zu vernichten. Die Vernichtung des *s*-BuLi's erfolgte unter allen Bedingungen I – III durch dessen Reaktion mit THF, wobei Butan entsteht und das Lösungsmittel hauptsächlich zu Ethen und Lithium-Enolat des Acetaldehyds zersetzt wird. Da die Halbwertszeit von *s*-BuLi in THF von der Temperatur abhängig ist, konnte bei tiefen Temperaturen keine Zersetzung beobachtet werden. Bei Raumtemperatur konnten jedoch innerhalb von 2 h (I) bzw. 1 h (II) die eingesetzten *s*-BuLi-Überschüsse vernichtet werden. Aufgrund der ebenfalls erhöhten Reaktivität der anionischen Kettenenden der PS-Makroanionen kam es bei Raumtemperatur jedoch auch zu

Kettenabbrüchen, welche vermutlich ebenso auf Eliminierungsreaktionen mit dem Lösungsmittel zurückzuführen sind. Die Stoffmengenanteile der Kettenabbrüche können anhand des Massenanteils der Polymerfraktion PS_{Abbruch} an der Gesamtprobe berechnet werden. So kommt es im Fall der Methode I zu 52 % und bei Methode II zu 31 % Kettenabbrüchen. Wurde TMEDA zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben, bewirkte dieses, dass die von *s*-BuLi gebildeten oligomeren Aggregate aufgebrochen wurden, wodurch die Reaktivität des *s*-BuLi's stark erhöht wird. Es war dadurch möglich, die Reaktionstemperatur für die Vernichtung des Initiatorüberschusses auf -20 °C zu senken. Nach Methode III konnte innerhalb von 1 h überschüssiges *s*-BuLi vernichtet werden, während nur 10 % der parallel vorliegenden PS-Makroanionen terminiert wurden. Der Anteil der Kettenabbrüche ist jedoch im Fall der Methoden I und III, nach aller Wahrscheinlichkeit, geringer einzuschätzen, da die theoretisch berechneten Molekulargewichte $M_n(PS_{\text{Block,theo}})$ größer sind als die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte $M_n(PS_{\text{Block}})$. Dies kommt durch eine Überschätzung des Massenanteils der Kettenabbrüche PS_{Abbruch} zustande, welcher beispielsweise durch nicht basisliniengetrennte Elutionskurven oder eine nicht ideale Basislinie der GPC-Messung zustande kommt. Ein Stoffmengenanteil von <10 % Abbrüchen bei der Aktivierung des Sterninitiators ist allerdings tolerierbar, da dies lediglich dazu führt, dass ein Bruchteil der Sternpolymere mit einem Sternarm weniger wachsen. Die Methode III soll demnach für die Aktivierung von Phos-Vin₆ **53** angewendet werden.

Ergänzend sollte die Anzahl der Arme bestimmt werden, die nach der Aktivierung des Sterninitiators wachsen können. Dazu wurde Phos-Vin₆ **53** für 2 h mit *s*-BuLi bei -80 °C in THF aktiviert und anschließend durch Zugabe von MeOH terminiert. Mittels MALDI-TOF konnte daraufhin untersucht werden, wie viele Butyl-Reste an den Sterninitiator addiert wurden. Wie zuvor beschrieben, kann es bei der Zugabe von *s*-BuLi zum Sterninitiator entweder zur gewünschten Addition sowie zu intra- und zu intermolekularen Angriffen kommen. Die Ausbildung von verbundenen Sterninitiatoren ist daher ebenfalls denkbar.

Die Analyse mittels MALDI-TOF zeigt drei Gruppen von Massenpeaks bei ca. 1200, 2200 sowie 3100 m/z. Bei diesen Massenverteilungen handelt es sich jeweils um die einzelnen $[X_1]$ vorliegenden, die dimerisierten $[X_2]$ sowie die trimerisierten $[X_3]$ Sterninitiatoren. Anhand dessen kann bewiesen werden, dass es trotz tiefer Temperaturen zu intermolekularen Angriffen der Sterninitiatoren untereinander kommt. Bei genauer Betrachtung der einzelnen Gruppen kann zudem die unterschiedliche Anzahl an Butylresten identifiziert werden, welche an den Sterninitiator addiert wurde. Die größte normierte Intensität zeigen der tetrabutylierte Sterninitiator $[X_1Y_4]$ sowie die hexa- und heptabutylierten Dimere $[X_2Y_6]$ und $[X_2Y_7]$ (siehe **Abbildung 4.13** sowie **Tabelle 4.3**). Zudem können neben den butylierten Sterninitiatoren

noch Massenpeaks beobachtet werden, welche um eine Masse von 28, 44 bzw. 72 u verschoben sind. Bei diesen Massenpeaks handelt es sich um Sterninitiatoren, welche mit dem Lösungsmittel THF oder mit dessen Abbauprodukten aus der Reaktion mit *s*-BuLi zur Reaktion gekommen sind (siehe **Schema 4.22**). Kommt es zur Anlagerung von Ethen, entsteht eine Ethyllithium-Spezies, welche anstelle des Styrylanions die Polymerisation initiieren kann.¹³³ Kommt es unter Ringöffnung zur Anlagerung von THF, wird entweder ein Ethyl- oder ein Butyl-Alkoholat gebildet, wobei keines der Beiden eine anionische Polymerisation von Styrol initiieren kann. Dies erklärt das geringe, wenn auch existente, Auftreten von Abbrüchen, welche bei der Initiatoraktivierung stattfinden. In Summe werden 4.2 % der Ketten durch eine Addition des THF terminiert, während 95.8 % der Ketten anionisches Kettenwachstum initiieren können.



Schema 4.22 Mögliche Nebenreaktionen des aktivierten PhosVin₆ mit THF bzw. Ethen sowie die resultierenden Massenerhöhungen in der MALDI-TOF. R = PhosVin₅.

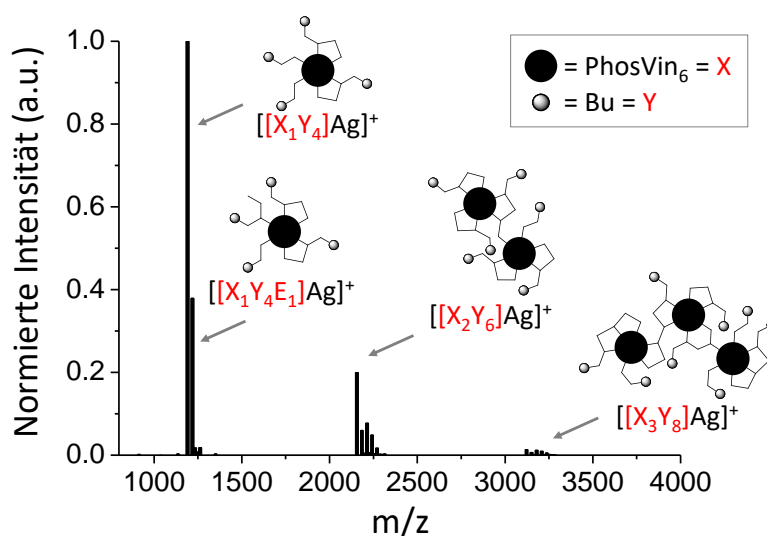


Abbildung 4.13 MALDI-TOF Massenspektrogramm des durch Butylierung aktivierten Sterninitiators PhosVin₆. Die butylierten und zum Teil verbrückten Sterninitiatoren sind schematisch dargestellt (grau = Butyl, schwarz = PhosVin₆).

Tabelle 4.3 Experimentell mittels MALDI-TOF ermittelte Molekülmassen sowie deren Zuordnung (x = Anzahl Phos-Vin₆ -Kerne, y = Anzahl Butylreste, a = Anzahl Ethanolat-Anlagerungen, e = Anzahl Ethen-Anlagerungen, t = Anzahl THF Anlagerungen). Die wichtigsten Peaks mit einer Norm. Int. > 5 % sind fett markiert.

<i>m / z</i> (exp.)	Norm. Int. / %	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>a</i>	<i>e</i>	<i>t</i>	<i>M / z</i> (theo.)	$\Delta m / u$
1190.53	100.0	1	4	-	-	-	1189.26	-1
1218.57	38.0	1	4	-	1	-	1217.31	-1
1234.56	1.9	1	4	1	-	-	1233.31	-1
1246.58	0.9	1	5	-	-	-	1247.38	1
1262.59	2.0	1	4	-	-	1	1261.36	-1
1290.63	0.2	1	5	1	-	-	1291.43	1
1350.69	0.4	1	6	1	-	-	1349.55	-1
2155.95	20.1	2	6	-	-	-	2155.28	-1
2183.99	6.1	2	6	-	1	-	2183.33	-1
2199.99	0.6	2	6	1	-	-	2199.33	-1
2214.04	7.9	2	7	-	-	-	2213.40	-1
2228.02	0.7	2	6	-	-	1	2227.38	-1
2242.07	5.0	2	7	-	1	-	2241.45	-1
2258.08	0.5	2	7	1	-	-	2257.45	-1
2270.12	1.9	2	8	-	-	-	2271.52	1
2286.11	0.4	2	7	-	-	1	2285.50	-1
2298.14	0.3	2	8	-	1	-	2299.57	1
2314.14	0.4	2	8	1	-	-	2315.57	1
3122.36	1.5	3	8	-	-	-	3121.30	-1
3150.38	0.8	3	8	-	1	-	3149.35	-1
3167.43	0.2	3	8	1	-	-	3165.35	-2
3179.44	1.4	3	9	-	-	-	3179.42	0
3193.50	0.2	3	8	-	-	1	3193.40	0
3208.51	1.1	3	9	-	1	-	3207.47	-1
3222.51	0.2	3	9	1	-	-	3223.47	1
3237.51	0.7	3	10	-	-	-	3237.54	0
3252.50	0.3	3	9	-	-	1	3251.52	-1
3266.50	0.2	3	10	-	1	-	3265.59	-1
3281.51	0.2	3	10	1	-	-	3281.59	0

Anhand der optimierten Aktivierung des Sterninitiators konnte nachfolgend erneut versucht werden, Stern-Polymere zu synthetisieren. In Anlehnung an die Aktivierungs-Methode III wurde der Sterninitiator bei -80 °C für 2 h in THF durch Zugabe eines Überschusses (12 Äq.) von *s*-BuLi aktiviert. Nach der Zugabe von TMEDA wurde das Reaktionsgemisch für 1 h auf -20 °C gebracht und anschließend erneut auf -80 °C abgekühlt. Durch das Zugeben von Styrol wurde anschließend die Polymerisation gestartet. Die Analyse mittels GPC zeigt, dass zu einem großen Teil Sternpolymer gebildet, jedoch zu einem geringfügigen Anteil auch lineares Polystyrol-Homopolymer erhalten wurde (siehe **Abbildung 4.14**).

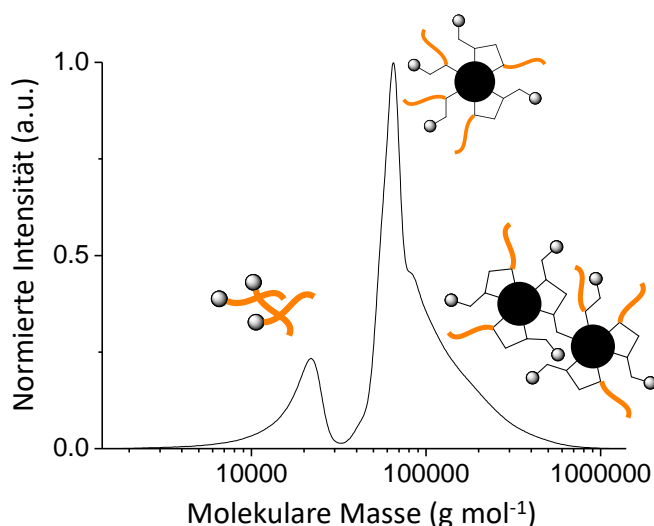


Abbildung 4.14 GPC-Analyse des Polymers Phos-Vin₆-x-PS nach Aktivierung des Sterninitiators nach Methode III.

Die Aktivierung konnte erneut optimiert werden, indem die Vernichtung des *s*-BuLi's für 2 h bei -20 °C durchgeführt wurde. Die Analyse mittels GPC zeigt, dass ausschließlich ein definiertes Sternpolymer erhalten werden konnte (siehe **Abbildung 4.15**, orangene Kurve). Ein *tailing* zu hohen Molekulargewichten kann beobachtet werden und ist auf das Vorliegen von verbrückten und dadurch mehrarmigen Sternpolymeren zurückzuführen. Durch Zugabe von Isopren zu dem Reaktionsgemisch und einer Reaktionszeit von 17 h bei -20 °C konnte das Stern-Blockcopolymer Phos-Vin₆-x-PS-*b*-PI erhalten werden, wobei ebenfalls ein *tailing* zu hohen Molekulargewichten zu beobachten ist (blaue Kurve). Nach inverser Fällung konnte das definierte Sternpolymer Phos-Vin₆-4x-PS-*b*-PI **54** mit einem Molekulargewicht von $M_n = 170\,000\text{ g mol}^{-1}$ und einer Polydispersität von $\bar{D} = 1.09$ isoliert werden.

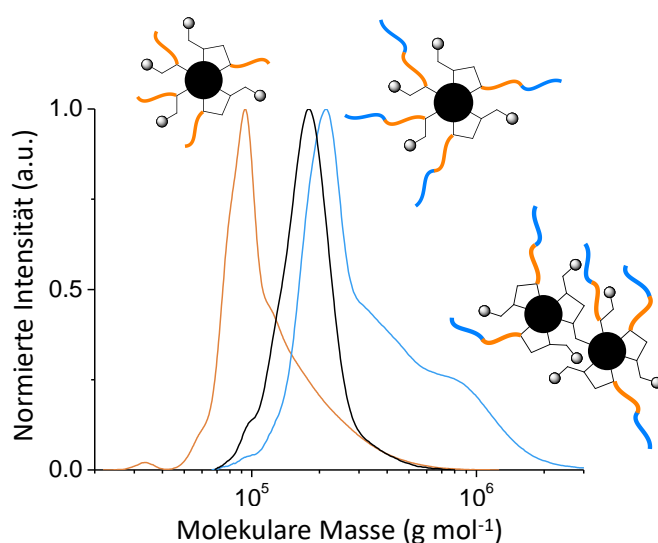


Abbildung 4.15 GPC-Analyse der Polymere Phos-Vin₆-x-PS (orange), Phos-Vin₆-x-PS-*b*-PI (blau), sowie des reinen Phos-Vin₆-4x-PS-*b*-PI nach inverser Fällung (schwarz).

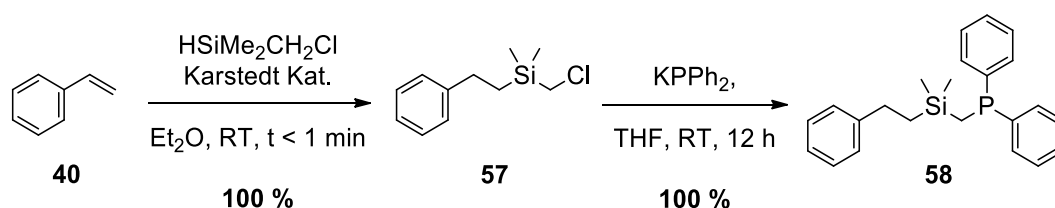
4.2. Palladium(0)-Komplexe dendrimerer und Polymer-basierter Phosphinliganden

Die in **Abschnitt 4.1** synthetisierten Dendrimer- und Polymer-basierten Phosphinliganden werden im folgenden Abschnitt auf ihre Fähigkeit untersucht, Palladium(0)-Komplexe auszubilden. Während in der Literatur ausschließlich Phosphin-Pd(II)-Komplexe beschrieben sind (siehe **Abbildung 3.14**), eignen sich vorrangig Pd(0)-Komplexe für die Anwendung in der SUZUKI-Polykondensation. Die Verwendung von (Dibenzylidenacetone)palladium(0) ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) als Pd(0)-Quelle in Anwesenheit von freien Phosphinliganden zur *in-situ* Generierung von Phosphin-Pd(0)-Komplexen ist eine gängige Methode in der organischen Chemie. Diese Methode wurde auf die vorliegenden Phosphinliganden angewandt.

Bei einzähligen Phosphinliganden ist davon auszugehen, dass mehrere von diesen an ein Palladium-Atom koordinieren. Entscheidenden Einfluss auf die Anzahl der Phosphinliganden, welche an das Metallatom binden, hat dabei der Ligandenkegelwinkel des Phosphinliganden. Bei mehrzähligen Liganden kommt hinzu, dass sich mehrere koordinierende Gruppen in räumlicher Nähe zum Metallatom befinden müssen. Für das Molekül muss es daher möglich sein, eine Konformation einzunehmen, in der dies möglich ist.

Anhand der Methode der kontinuierlichen Variation nach P. JOB (auch JOB-Plot)¹³⁴ konnte durch das Vorlegen definierter Metall/Phosphin-Stoffmengenverhältnisse x und das Plotten einer geeigneten analytischen Kenngröße die Stöchiometrie von Liganden und Metall bestimmt werden. Es ist dabei zu beachten, dass bei mehrzähligen Liganden jedes Phosphin als unabhängiger Ligand betrachtet wird. Für die Einstellung einer 1:1 Stöchiometrie eines n -fach phosphinierten Liganden werden somit n Äquivalente Pd pro mehrzähligen Liganden eingesetzt. Als analytische Methode eignet sich in diesem Fall besonders die ^{31}P -NMR-Spektroskopie, aufgrund der guten Sensitivität des Phosphorkerns auf Veränderungen in dessen chemischen Umfeld.

Zunächst wurde ein einzähliger Ligand als Referenzsubstanz untersucht. Der einzählige Ligand (2-Phenylethyl)dimethyl(diphenylphosphinomethyl)silan **58** wurde dazu ausgehend von Styrol in zwei Stufen in quantitativer Ausbeute dargestellt (siehe **Schema 4.24**).



Schema 4.24 Synthese des einzähligen Liganden (2-Phenylethyl)dimethyl(diphenylphosphinomethyl)silan **58**.

Eine Stammlösung des Liganden und die Palladiumquelle ($0.1 \mu\text{M}$ in abs. CDCl_3) wurden in einer Glovebox in verschließbaren NMR-Röhrchen vermisch. Dabei änderte die Lösung innerhalb weniger Minuten von der purpurroten Farbe des $\text{Pd}(\text{dba})_2$ hin zu einer gelben/orangen Farbe, welche typisch für Phosphin-Palladium-Komplexe ist.

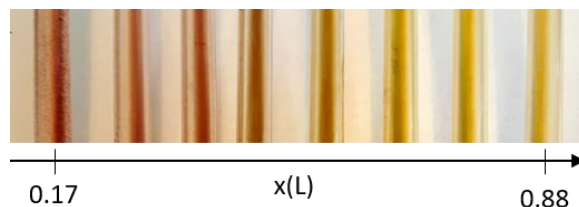


Abbildung 4.17 Photographische Aufnahmen der Lösungen der Phosphin-Palladium-Komplexe des Liganden **58** in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils x des Liganden.

Kommt es zur Ausbildung von Komplexen, geht dies mit einer Verschiebung der Signale der Benzylprotonen im ^1H - sowie des Phosphinsignals im ^{31}P -NMR einher. Aufgrund der Multiplizität der Benzylprotonen kommt es zu einer Überlappung der Signale, sodass keine basisliniengetrennten Signale vorliegen. Das Festlegen der Integralgrenzen ist somit nicht einwandfrei möglich. Die Mehrheit der auftretenden ^{31}P -Signale zeigen hingegen eine geringe Linienbreite, sodass die Integrale bedenkenlos bestimmt werden können. Trotz der Überlappung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum stimmen die Integrale sehr gut mit den bestimmten Integralen des ^{31}P -NMR-Spektrums überein. Die normierte Intensität der Signale zueinander kann in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils des Liganden aufgetragen werden, wobei sich vier Kurven mit Maxima bei Stoffmengenanteilen von 0.23, 0.50, 0.66 sowie 1.00 ergeben. Diese Maxima entsprechen hierbei dem Verhältnis der Anzahl der Phosphinliganden zur Anzahl an Palladium-Atomen im ausgebildeten Komplex (siehe **Tabelle 4.4**). Bei der Zugabe des Liganden zur Palladiumquelle kommt es somit in einem ersten Schritt zu einer Ausbildung von Komplexen mit drei Palladium-Atomen, wobei davon auszugehen ist, dass eine unbekannte Anzahl an dba-Liganden Teil dieser $[\text{L}_1\text{Pd}_3(\text{dba})_x]$ Komplexe ist (graue Dreiecke). Die Ausbildung von ähnlichen verbrückten Pd-Komplexen ist aus dem $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ -Komplex bekannt. An dem zugehörigen Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum kann eine Signalverbreiterung beobachtet werden, was eventuell auf einen dynamischen Austausch von Liganden in den gebildeten Komplexen hindeutet oder für eine unterschiedliche Anzahl an strukturell ähnlichen oder isomeren Komplexen spricht. Gleichzeitig kommt es zu einem geringen Anteil zur Bildung von Komplexen, welche nur ein Metallatom enthalten, was anhand der Lage des Maximums des zugehörigen Signals bei $x = 0.50$ zu erkennen ist (blaue Dreiecke). Diese $[\text{L}_1\text{Pd}(\text{dba})_x]$ Komplexe enthalten vermutlich ebenso einen oder mehrere dba-Liganden, wobei anhand dieser Methode über deren Anzahl keine Aussage getroffen werden kann. Wird weiterhin mehr Ligand zur Palladium-Quelle hinzugegeben, kommt es bei einem Stoffmengenanteil von 0.66 zur

Ausbildung eines $[L_2Pd]$ Komplexes, dessen ^{31}P -Resonanz bei einer chemischen Verschiebung von 17.89 ppm zu beobachten ist (orangene Kreise). Wird der Stoffmengenanteil des Liganden weiter erhöht, kann freier Ligand bei einer chemischen Verschiebung von -22.41 ppm beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Koordination von mehr als zwei Phosphinen an ein Palladium-Atom strukturell nicht möglich oder nicht begünstigt ist.

Tabelle 4.4 Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen (^{31}P) der gebildeten Pd-Komplexe des Liganden (2-Phenylethyl)dimethyl(diphenylphosphinomethyl)silan **58** sowie deren Stöchiometrie.

	δ / ppm (^{31}P)	x (Norm. Int. max.)	L:Pd
■	-22.41	1.00	1:0
▼	9.40	0.23	1:3
▲	13.17	0.50	1:1
●	17.89	0.66	2:1

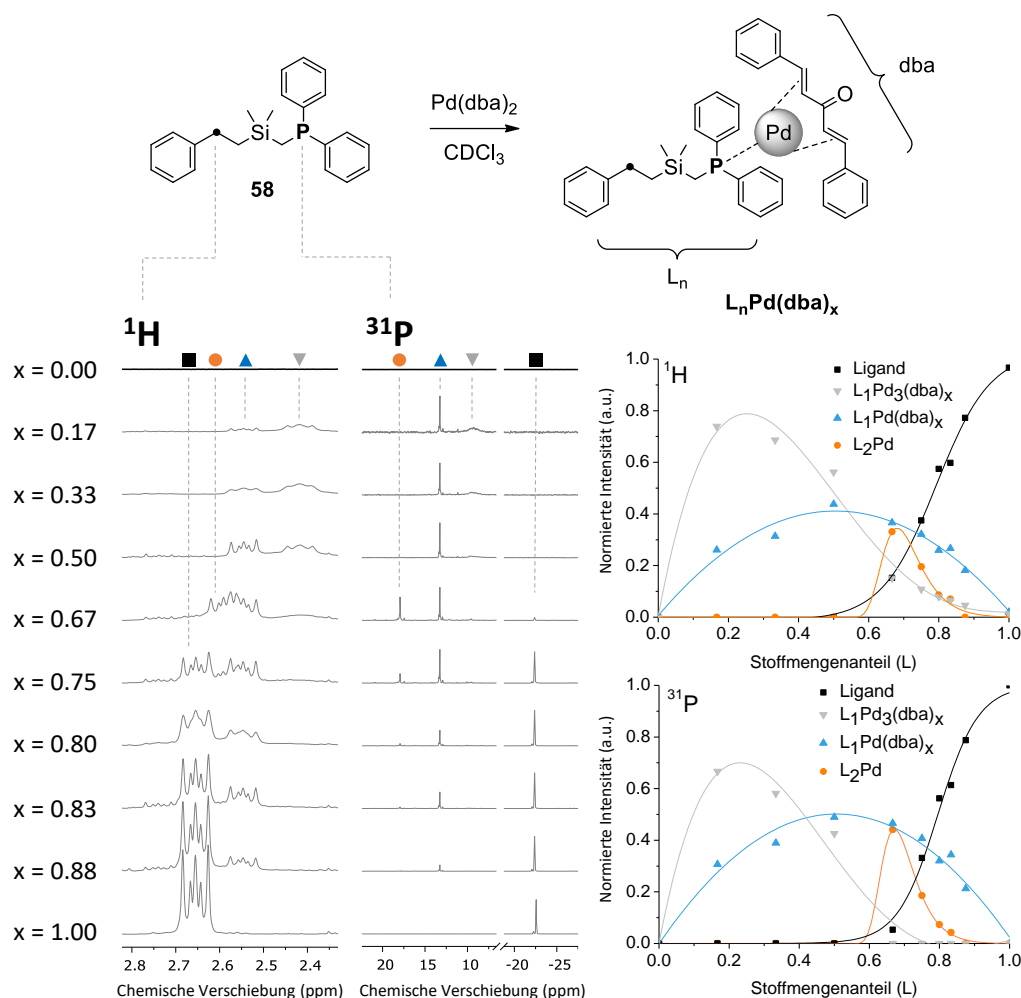


Abbildung 4.18 1H - sowie ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des Liganden (2-Phenylethyl)dimethyl(diphenylphosphinomethyl)silan **58** in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Palladium(0) (links) sowie die daraus entwickelten Job-Plots (rechts).

Der Dendrimer-basierte Ligand $G_0-(SiCH_2PPh_2)_9$ **37** wurde analog zum einzähnigen Liganden untersucht. Die Analyse mittels 1H -NMR-Spektroskopie zeigte sich an dieser Stelle, aufgrund von starker Linienverbreiterung und Überlappung der Signale, als nicht belastbar. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt ebenfalls eine Linienverbreiterung der Signale, jedoch können diese separat integriert werden. Der aus den normierten Intensitäten entwickelte JOB-Plot zeigt die Ausbildung von zwei Komplexen, welche vermutlich vier bzw. drei Palladium-Atome enthalten. Bei diesen Komplexen handelt es sich wie im Fall des zuvor diskutierten einzähnigen Liganden vermutlich um dba-verbrückte Strukturen. Des Weiteren können bei höheren Stoffmengenanteilen des Liganden zwei Komplexe identifiziert werden, welche eine Stöchiometrie des Liganden zu Palladium-Atomen von 1:1 aufweisen. Da beide Komplexe eine unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen, muss davon ausgegangen werden, dass es sich um unterschiedliche Strukturen handelt. Es ist denkbar, dass es sich bei diesen Komplexen um einen unimeren und einen äquivalenten oligomeren Komplex handelt, bei dem mehrere benachbarte Phosphin-Palladium-Komplexe miteinander wechselwirken. Die erwartete Ausbildung von Komplexen, bei denen zwei oder sogar drei benachbarte Phosphine ein Palladium-Atom koordinieren, konnte damit wider Erwarten nicht beobachtet werden.

Tabelle 4.5 Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen (^{31}P) der gebildeten Pd-Komplexe des Liganden $G_0-(SiCH_2PPh_2)_9$ **37** sowie deren Stöchiometrie.

	δ / ppm (^{31}P)	$x(Norm. Int. max.)$	L:Pd
■	-21.09	1.00	1:0
▼	4.14	0.20	1:4
▼	6.75	0.24	1:3
▲	10.11	0.53	1:1
▲	13.17	0.55	1:1

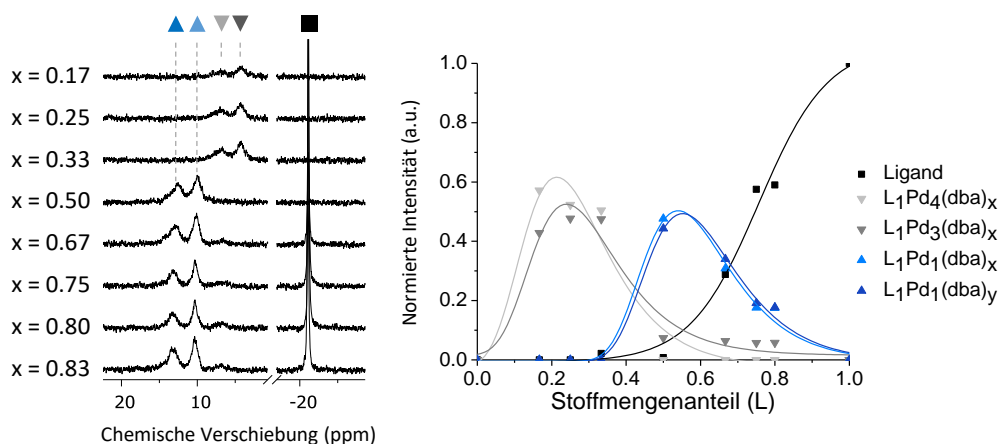


Abbildung 4.19 ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des Liganden $G_0-(SiCH_2PPh_2)_9$ **37** in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Palladium(0) (links) sowie die daraus entwickelten JOB-Plots (rechts).

Im Fall des Polymer-basierten Liganden PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂PPh₂ **45** kann wie im Fall des Dendrimer-basierten Systems zunächst die Ausbildung von Komplexen beobachtet werden, die mehrere Palladium-Atome pro Phosphin enthalten. Im Gegensatz dazu kommt es im Fall des Polymer-basierten Liganden nicht zur Ausbildung von Komplexen mit einer 1:1 Stöchiometrie. Anstelle dessen kommt es zur Ausbildung von zwei Komplexen, welche ein Verhältnis von zwei Liganden zu einem Palladium aufweisen. Diese [L₂Pd] Komplexe weisen erneut zwei unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Es ist denkbar, dass es sich bei den Komplexen um die *cis*- und *trans*-Isomere der Komplexe handelt. Diese könnten in Abhängigkeit dessen gebildet werden, in welchem Abstand sich benachbarte Phosphine entlang der Polymerkette befinden. Allerdings könnte es sich bei einem der beiden Komplexe um eine Struktur handeln, die einen zusätzlichen dba-Liganden enthält. Wie zuvor kann diese Information jedoch nicht aus diesem Experiment gewonnen werden. Auffällig ist zudem, dass bei einem Stoffmengenverhältnis von 0.67 eine Aufspaltung des Signals bei 11.29 ppm zu einem Dublett zu erahnen ist, bei der es sich um eine ²J-(P-P)-Kopplung über das Pd-Atom handeln könnte. Die Bildung von Komplexen, bei denen zwei benachbarte Phosphine ein Palladium-Atom koordinieren, konnte somit im Fall des Polymer-basierten Liganden **45** beobachtet werden.

Tabelle 4.6 Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen (³¹P) der gebildeten Pd-Komplexe des Liganden PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂PPh₂ **45** sowie deren Stöchiometrie.

	δ / ppm (³¹ P)	x (Norm. Int. max.)	L:Pd
■	-22.97	1.00	1:0
▼	5.92	0.28	1:3
▼	9.26	0.38	1:2
●	11.29	0.68	2:1
●	12.82	0.70	2:1

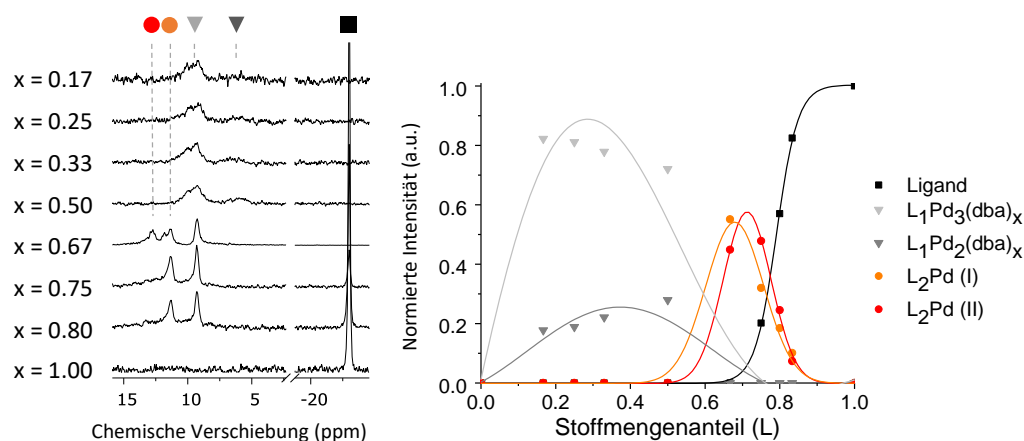


Abbildung 4.20 ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung des Liganden PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂PPh₂ **45** in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Palladium(0) (links) sowie die daraus entwickelten Job-Plots (rechts).

4.2.1. Morphologische Untersuchung Polymer-basierter Phosphin-Pd(0)-Komplexe

Das lineare DPPM-funktionalisierte Blockcopolymer **45** wurde hinsichtlich dessen Fähigkeit untersucht, in Lösung Mizellen auszubilden. Die Selbstanordnung zu Mizellen erfolgte dabei durch das unterschiedliche Lösungsverhalten der Blocksegmente eines Blockcopolymers. Im Fall des Polymers **45** kann davon ausgegangen werden, dass das PS-Blocksegment weitaus hydrophobere Eigenschaften als das DPPM-funktionalisierte PI-Segment aufweist. Die Präparation der Mizellen erfolgte durch Lösen des Polymers in einem unselektiven Lösungsmittel, welches beide Blocksegmente ähnlich gut zu lösen vermag. Im Fall des betrachteten Polymers eignet sich THF als unselektives Lösungsmittel. Zu der 1 %igen Polymerlösung (w:w) wurde anschließend ein Lösungsmittel(gemisch) hinzugegeben, dessen Wechselwirkungen mit dem Corona-bildenden Segment günstiger ist. Im Idealfall kam es dadurch zur Ausbildung von Aggregaten wie sphärischen Mizellen, wobei außerdem der Volumenanteil der Blocksegmente zueinander eine bedeutende Rolle spielt. Zum Herbeiführen der Mizellenbildung wurde langsam Methanol als selektives Lösungsmittel für das Phosphin-funktionalisierte PI-Segment zu der Polymerlösung hinzuge tropft, was augenscheinlich zu einer Trübung der Lösung, jedoch nicht zum Ausfallen des Polymers führte. Die entstandene Lösung wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) sowie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Die Bildung uniformer Mizellen konnte durch beide Methoden bestätigt werden: Die Größen der Mizellen, weichen jedoch mit 56 nm (DLS) und 76 nm (TEM), je nach Charakterisierungsmethode, voneinander ab (siehe **Abbildung 4.21**). Da die Mizellen in der DLS gequollen, im TEM jedoch getrocknet vorliegen, sollten größere Durchmesser in der DLS und kleinere im TEM zu beobachten sein. Aufgrund dessen, dass die DLS-Messungen jedoch gravierend von der Viskosität des Lösungsmittels abhängen, ist die Ursache dieser Abweichung aller Wahrscheinlichkeit nach in diesem Parameter zu suchen. Die Viskosität des Lösungsmittelgemischs wurde an dieser Stelle nicht ermittelt und an dessen Stelle die Viskosität von EtOH der Messung zugrunde gelegt. Da der Durchmesser der Mizellen jedoch im Gegensatz

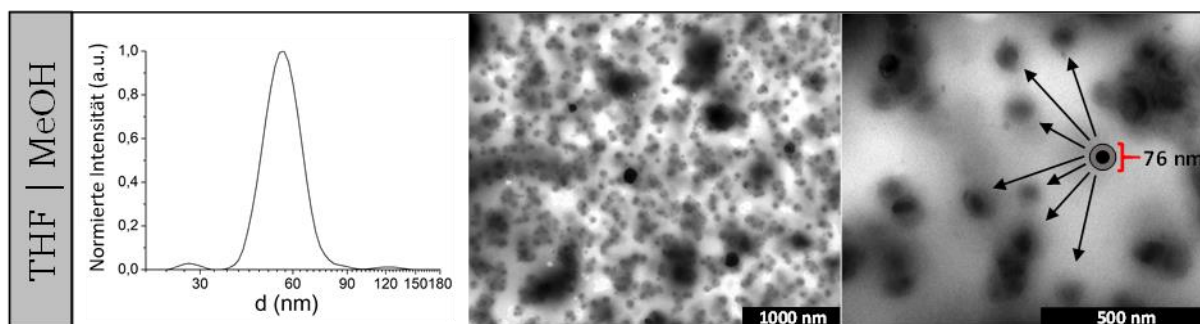


Abbildung 4.21 Dynamische Lichtstreuung (links) sowie transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (Mitte/rechts) von Mizellen des Polymers **45** in THF/MeOH.

zu deren grundsätzlichem Vorhandensein nicht von großer Bedeutung für die spätere Anwendung ist, wurden keine genaueren Bestimmungen durchgeführt. Weiterhin können in den sphärischen Aggregaten dunklere Kerne beobachtet werden, was dafür spricht, dass es sich bei den Aggregaten tatsächlich um Mizellen handelt.

Nachdem die Bildung von Mizellen für das DMMP-funktionalisierte Polymer **45** nachgewiesen werden konnte, wurde ergänzend untersucht, ob die Bildung von Mizellen auch für das Palladium-koordinierende Polymer **45-Pd** festgestellt werden kann. Die Mizellenlösung wurde dazu analog zum Polymer **45** präpariert. Anstelle von MeOH wurde jedoch ein Lösungsmittelgemisch aus Triethylglycoldimethylether (TG) sowie Wasser (1:1) als Corona-selektives Lösungsmittelgemisch eingesetzt. Dieses Lösungsmittelgemisch wurde verwendet, da es in der katalytischen Anwendung eingesetzt wird. Es konnten in der DLS sowie im TEM uniforme Mizellen nachgewiesen werden. Erneut zeigen beide Messmethoden deutlich unterschiedliche Mizellendurchmesser. Die in der DLS überschätzten Mizellen weisen aufgrund der hohen Viskosität des TG's einen Durchmesser von ca. 175 nm auf, während im TEM Aggregate zwischen 36 – 70 nm beobachtet werden können (siehe **Abbildung 4.22**).

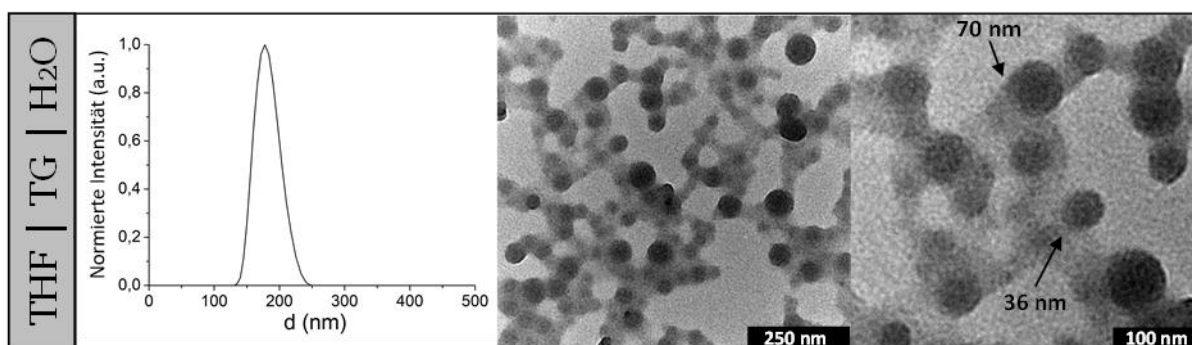


Abbildung 4.22 Dynamische Lichtstreuung (links) sowie transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (Mitte/rechts) von Mizellen des Polymers **45-Pd** (THF|TG|H₂O).

Wie auch zuvor können in den Mizellen dunkle Kerne beobachtet werden. Dies ist jedoch gegen die Erwartung, da durch die Koordination von kontrastreichen Palladium-Kernen in der Corona die Mizellen einheitlich dunkel erscheinen sollten. Aus diesem Grund wurden *scanning*-TEM-Aufnahmen sowie elektronendispersive Röntgen-spektroskopische (EDX)-Untersuchungen zur Identifikation des Kern- sowie Corona-bildenden Segments herangezogen und blockspezifische Elemente in den einzelnen Segmenten nachgewiesen. Die im STEM aufgezeichneten Dunkelfeldaufnahmen des Polymers **45** zeigen die erwartete Kern-Corona Struktur, wohingegen das Polymer **45-Pd** nun einheitlich hell erscheinende sphärische Aggregate bildet (siehe **Abbildung 4.23**). Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei dem Corona bildenden Segment um das DPPM-funktionalisierte Polyisoprensegment handelt, während das PS-Segment die Mizellen-Kerne ausbildet.

Die Analyse mittels EDX ist dadurch erschwert, dass der PS-Kern der Mizellen Kohlenstoff als einziges detektierbares Element enthält, während die Corona zusätzlich Silizium und Phosphor enthält. Da die Probe im EDX vom Elektronenstrahl durchstrahlt wird, kann das EDX Spektrum des Kerns nur zusammen mit den oberhalb und unterhalb des Kernes liegenden Corona-Ausschnitten aufgenommen werden. Der Unterschied der EDX-Spektren ist daher lediglich in den unterschiedlich großen Corona-Volumina begründet, welche bei der Messung durchstrahlt werden. Vereinfacht wird jedoch an dieser Stelle nur die durchstrahlte Schichtdicke herangezogen. Das durchstrahlte Corona-Segment bei der Analyse des Kerns weist in etwa ein Viertel der Schichtdicke auf, wie jenes Corona-Segment, das bei der Untersuchung der Corona durchstrahlt wird. Da sich die Corona jedoch sowohl oberhalb als auch unterhalb des Kernes befindet ist zu erwarten, dass in etwa doppelte Phosphor- sowie Silizium-Intensitäten für die Corona gemessen werden können. Die gemessenen EDX-Spektren zeigen im Corona-Bereich eine erhöhte Silizium- jedoch kaum erhöhte Phosphor-Intensitäten.

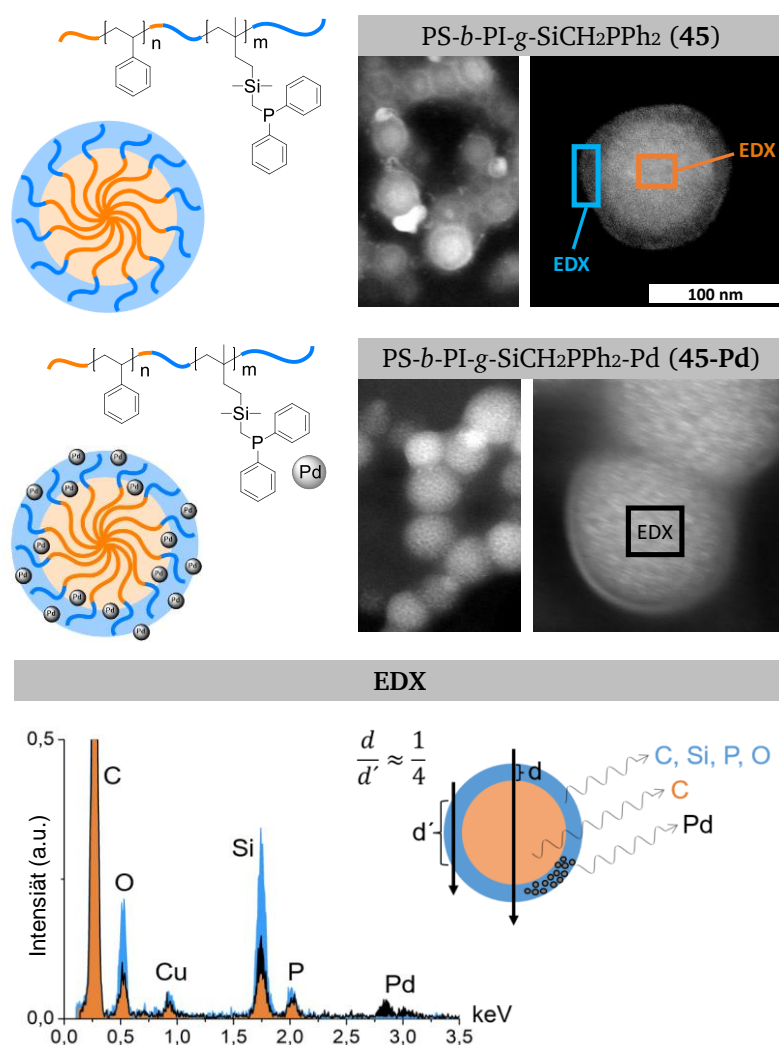


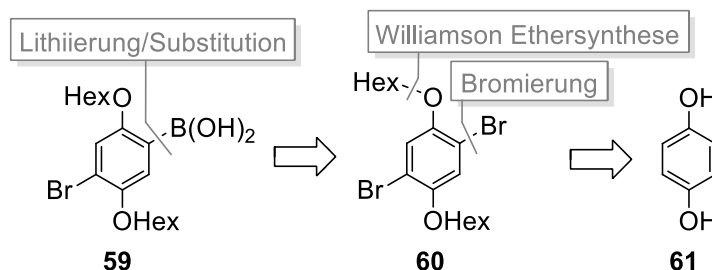
Abbildung 4.23 STEM-Aufnahmen von Mizellen der Polymere **45** und **45-Pd** (THF|TG|H₂O) sowie EDX-Spektren der Corona und des Kernbereichs vor bzw. nach der Palladium-Funktionalisierung.

Auffällig ist jedoch auch, dass eine erhöhte Sauerstoff-Intensität in der Corona gemessen werden kann. Es ist zu vermuten, dass der detektierte Sauerstoff jener ist, der durch die Oxidation des Phosphins zum entsprechenden Phosphinoxid in der Corona gebunden wird. Anhand der erhöhten Sauerstoffkonzentration könnte demnach indirekt auf das Vorhandensein von Phosphor in der Corona geschlossen werden. Es müssten jedoch weitere Experimente, wie beispielsweise eine Schätzung des Phosphins als Phosphinsulfid, durchgeführt werden, um diese These zu stützen. Das detektierte Kupfer ist auf die Verwendung von kohlenstoffbeschichteten TEM-Kupfernetzen zurückzuführen. Schlussendlich kann durch EDX-Messungen der Mizellen des Polymers **45-Pd** gezeigt werden, dass diese Palladium enthalten. Die morphologischen Untersuchungen beider Polymere, die Ausbildung von Mizellen sowie die erfolgreiche Beladung mit Palladium können somit anhand von DLS, TEM und STEM-EDX bestätigt werden.

4.3. Kontrollierte Synthese von hochmolekularem Poly-*para*-phenylen (PPP)

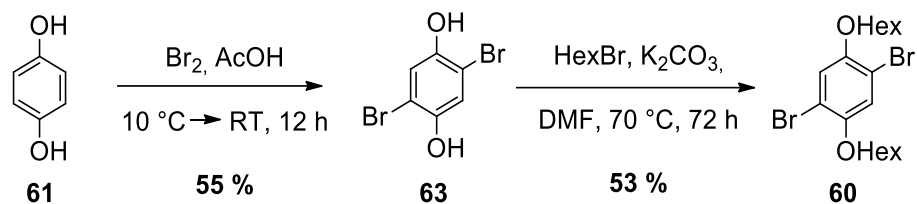
4.3.1. Synthese eines alkoxylierten A-B-Typ Monomers

Bei der SUZUKI-Polykondensation von PPP wurde ein A-B-Typ Monomer verwendet, welches neben einer freien Boronsäure und einem Bromid noch weiterhin Alkyloxy-Seitenketten zur Solubilisierung aufweist. Das Monomer 4-Brom-2,5-dihexyloxyboronsäure **59** konnte auf zwei unterschiedlichen Wegen, jedoch jeweils in drei Stufen, ausgehend von Hydrochinon **61** erhalten werden (siehe **Schema 4.25**). Die beiden Syntheserouten unterscheiden sich dahingehend voneinander, ob zuerst die Bromierung oder die Ethersynthese durchgeführt wird. Beide Routen zur Synthese des bisalkoxylierten Dibromids **60** werden im Folgenden in Hinblick auf die Durchführbarkeit und Ausbeute miteinander verglichen.



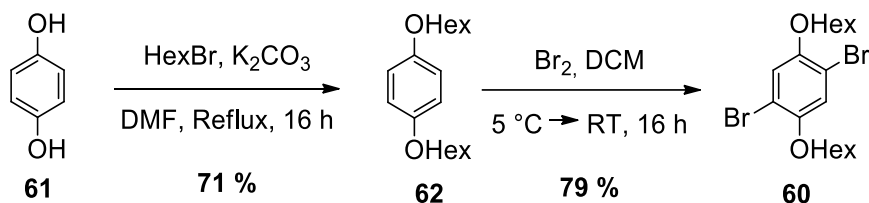
Schema 4.25 Retrosynthetische Analyse des Monomers 4-Brom-2,5-Dihexyloxyboronsäure **59**.

Die Synthese des Monomerpräkursors **60** nach Route I durch Bromierung und anschließende Ethersynthese verlief mit einer Gesamtausbeute von 29 % über zwei Stufen (siehe **Schema 4.26**). Die Bromierung des Hydrochinons **61** in Eisessig bei 10 °C ebenso wie die Ethersynthese durch Zugabe des Alkylbromids in Anwesenheit von Kaliumcarbonat als Base in refluxierendem DMF verliefen mit Ausbeuten von ca. 50 %.



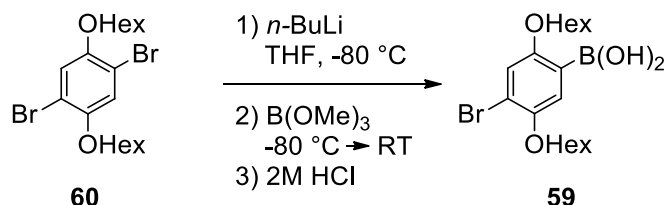
Schema 4.26 Synthese des Dibromids **60** durch Bromierung und darauf folgende Ethersynthese.

Die Synthese des Dibromids **60** nach Umkehren der Abfolge von Bromierung und Ethersynthese (Route II) verlief mit einer Gesamtausbeute von 56 % über zwei Stufen (siehe **Schema 4.27**). Die Reaktionszeit der Ethersynthese des Hydrochinons **61** verlief um ein Vielfaches schneller und mit einer besseren Ausbeute als die entsprechende Ethersynthese ausgehend vom dibromierten Derivat **63**. Die Ursache hierfür kann vermutlich auf die verringerte Elektronendichte des Aromaten und eine damit einhergehende geringere Nukleophilie der Phenole der Verbindung **63** zurückgeführt werden. Ebenso verlief die Bromierung nach Schützung der Phenole mit höheren Ausbeuten und ermöglichte eine deutlich unkompliziertere Isolierung des Produkts. Bei der Route II handelt es sich somit um die bevorzugte Syntheseroute für das bisalkoxylierte Dibromid **60**.



Schema 4.27 Synthese des Dibromids **60** durch Ethersynthese und darauf folgende Bromierung.

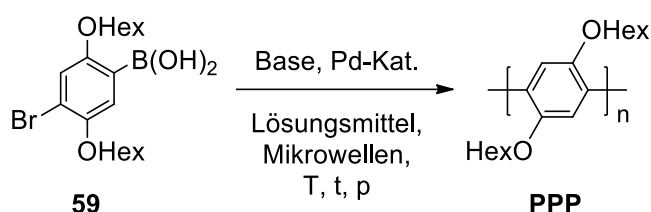
Das Monomer **59** wurde durch Lithiierung dessen Präkursors **60** bei tiefkalten Temperaturen und anschließender Funktionalisierung mit Trimethylborat zum Boronsäureester umgewandelt. Dieser konnte folgend durch saure Esterhydrolyse in die freie Boronsäure **59** überführt werden. Durch mehrfache Kristallisation aus Hexan konnte das Monomer in der für die Polymerisation notwendigen Reinheit und einer Ausbeute von 30 % erhalten werden.



Schema 4.28 Synthese des Monomers 4-Brom-2,5-dihexyloxyboronsäure **59**.

4.3.2. Phosphin-Palladium(0)-katalysierte und mikrowellenunterstützte SUZUKI-Polykondensation zum PPP

Für die SUZUKI-Polykondensation des Monomers **59** wurde ein Labor-Mikrowellengerät zur Erwärmung des Reaktionsgemischs eingesetzt. Dies ermöglicht es, die Reaktionsbedingungen genau zu steuern und schnell sehr hohe Temperaturen zu erreichen, wenn geschlossene und druckresistente Gefäße verwendet werden (siehe **Abbildung 4.24**). Zudem eignet sich die Mikrowellenerwärmung sehr gut, um Kreuzkupplungsreaktionen durchzuführen. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass auch die Polymerisation, welche nach dem Mechanismus einer Kreuzkupplung verläuft, unter diesen Bedingungen erfolgreich durchgeführt werden kann. Für die Durchführung der SPC sind ein Palladium-Katalysator, eine Base sowie ein oder mehrere Lösungsmittel notwendig. Weitere Parameter sind neben den Konzentrationen der Reaktanden die Reaktionstemperatur sowie die Reaktionszeit (siehe **Schema 4.29**).



Schema 4.29 Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese von PPP durch eine A-B-Typ-SPC.

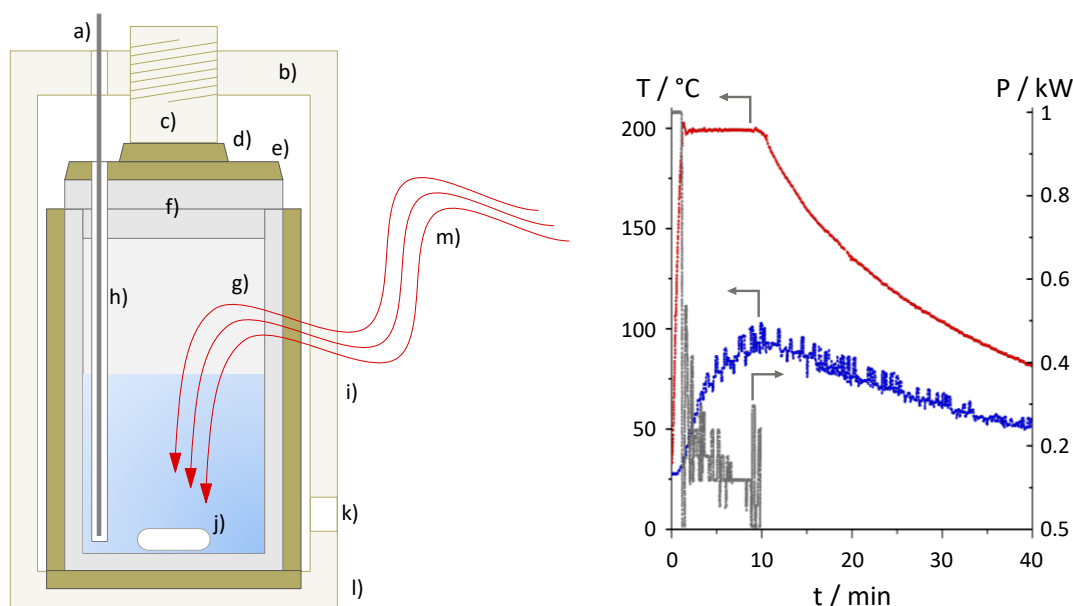


Abbildung 4.24 Links: Druckresistenter Reaktor für die Mikrowellenreaktion. a) Thermosensor, b) Polyamid Rotorsegment, c) Schraube, d) PEEK Tellerfeder, e) PEEK Deckel, f) PTFE Deckel, g) PTFE Reaktionszylinder, h) Keramikeinsatz für Thermosensor, i) PEEK Druckmantel, j) PTFE Rührstab, k) Mantel Durchbohrung für IR-Manteltemperatur-Bestimmung, l) PEEK Bodenplatte, m) Mikrowellenstrahlung. Rechts: Temperaturkurven (rot, Innentemperatur; blau: Manteltemperatur) sowie eingestrahelte Mikrowellenenergie (grau) während einer Reaktion.

In einer ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss der für die Polymerisation verwendeten Base untersucht. Dabei wurden 5 mol% des Palladium-Katalysators Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) eingesetzt und die Reaktion bei einer Temperatur von 150 °C, einer Reaktionszeit von 10 min und einer Monomerkonzentration von 50 mM durchgeführt. Die Basen K_2CO_3 und KOH wurden in einem Gemisch aus THF/ H_2O (1:1, v:v) verglichen. Da die Base KOtBu in Anwesenheit von Wasser nicht eingesetzt werden kann, wurde der Vergleich zwischen KOtBu und K_2CO_3 in einem Gemisch aus THF/TG (1:1, v:v) durchgeführt. Alle Basen wurden in einem 4-fachen Überschuss bezogen auf das Monomer eingesetzt. Bei dem Vergleich der Polymere **P1** und **P2** zeigte sich, dass im Fall des Hydroxids als Base das Polymer **P2** mit einem Molekulargewicht von $M_n = 3800 \text{ g mol}^{-1}$ und einer schlechten Ausbeute von 18 % erhalten wird. Das Polymer **P1**, bei dessen Synthese das Carbonat eingesetzt wurde, weist sowohl eine höhere Ausbeute von 85 % sowie ein höheres Molekulargewicht von $M_n = 4900 \text{ g mol}^{-1}$ auf. Die Polymere **P3** und **P4** weisen beide deutlich niedrigere Molekulargewichte auf und konnten beide in etwa 60 %iger Ausbeute isoliert werden (siehe **Tabelle 4.7** sowie **Abbildung 4.25**). Aufgrund des höchsten Molekulargewichts und der hohen Ausbeute des Polymers **P2** wurde im Folgenden das Kaliumcarbonat als Base in THF/ H_2O verwendet.

Tabelle 4.7 Analytische Daten der Polymere **P1** – **P4** erhalten durch SPC unter Verwendung unterschiedlicher Basen.

	Base	Lösungsmittel	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	\bar{D}	Ausbeute / %
P1	K_2CO_3	THF/ H_2O	<u>4900</u>	1.73	<u>85</u>
P2	KOH	THF/ H_2O	3800	1.59	18
P3	K_2CO_3	THF/TG	2900	1.55	64
P4	KOtBu	THF/TG	2400	1.40	60

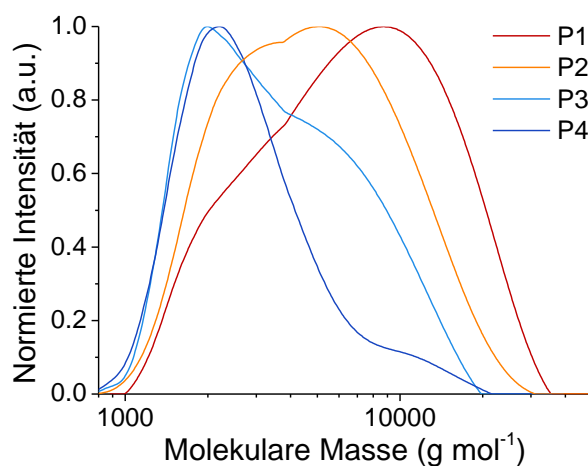


Abbildung 4.25 GPC-Analysen der Polymere **P1-P4** erhalten durch SPC unter Verwendung unterschiedlicher Basen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Temperatur auf die Polymerisation festgestellt. Wie zuvor wurden dabei 5 mol% des Katalysators $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ mit Kaliumcarbonat als Base in THF/ H_2O eingesetzt. Während die Reaktionszeit von 10 min sowie die Monomerkonzentration von 50 mM konstant blieben, wurden die Polymerisationen bei 125 – 200 °C durchgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigenden Temperaturen die Molekulargewichte sowie die Ausbeuten der Polymere zunehmen (siehe **Tabelle 4.8** sowie **Abbildung 4.26**). Eine Reaktionstemperatur von 200 °C konnte somit als Optimum festgelegt werden. Eine höhere Reaktionstemperatur konnte jedoch aufgrund der Reaktorspezifikationen nicht evaluiert werden.

Tabelle 4.8 Analytische Daten der Polymere **P5** – **P8** erhalten durch SPC bei unterschiedlichen Temperaturen.

	$T / ^\circ\text{C}$	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	\bar{D}	Ausbeute / %
P5	125	3000	1.99	36
P6	150	3100	1.75	46
P7	175	3400	1.60	51
P8	200	<u>4300</u>	2.20	<u>82</u>

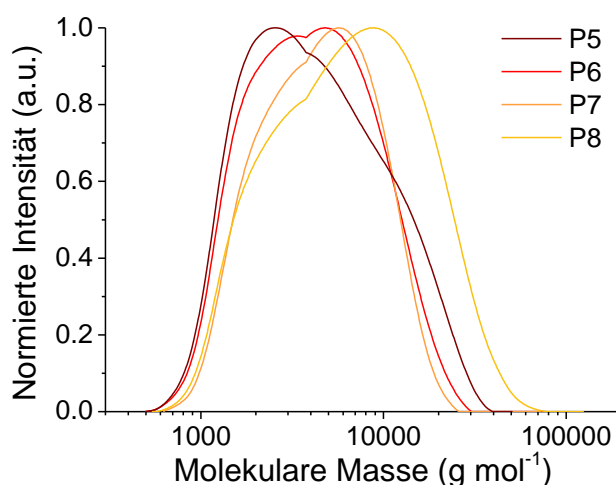


Abbildung 4.26 GPC-Analysen der Polymere **P5** – **P8** erhalten durch SPC bei unterschiedlichen Temperaturen.

Obwohl es sich bei Wasser und THF um zwei unbegrenzt mischbare Lösungsmittel handelt, wiesen alle oben diskutierten Reaktionsgemische eine Phasenseparation auf, sobald das Monomer und die Base in dem Lösungsmittelgemisch gelöst werden. Es ist jedoch bekannt, dass das Vorliegen einer Phasengrenze zu schlechteren Ergebnissen bei der Polymerisation führt, da die Reaktion maßgeblich von der Konzentration einer reaktiven intermediären Pd-OH Spezies abhängig ist.¹³⁵ Wurde ein ternäres Gemisch aus Wasser, THF und TG als Lösungsmittelgemisch eingesetzt und NaHCO_3 als Base verwendet, zeigte sich, dass das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur eine stabile Emulsion bildete, welche sich bei Erhöhung der Temperatur

homogenisierte. Die Polymerisation der homogenen Reaktionslösung bei 200 °C lieferte das Polymer **P10** mit einem marginal erhöhten Molekulargewicht von $M_n = 4500 \text{ g mol}^{-1}$, jedoch einer verminderten Ausbeute von lediglich 29 %. Wurde sowohl im heterogenen Fall als auch im homogenen Fall die Katalysatorkonzentration auf 1 mol% verringert, war für beide Polymere eine Steigerung der Molekulargewichte festzustellen. Diese fällt im Fall der homogenen Polymerisation mit einem Molekulargewicht von $M_n = 6700 \text{ g mol}^{-1}$ am deutlichsten aus. Zusätzlich wurde für das Polymer **P11** eine gute Ausbeute von 72 % erzielt (siehe **Tabelle 4.9** sowie **Abbildung 4.27**).

Tabelle 4.9 Analytische Daten der Polymere **P8** – **P11** erhalten durch SPC in heterogenen bzw. homogenen Reaktionslösungen und Katalysator Konzentrationen von 1 mol% bzw. 5 mol%.

		$x(Kat) / \text{mol\%}$	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	\bar{D}	Ausbeute / %
P8	heterogen	5	4300	2.20	<u>82</u>
P9		1	4900	1.72	57
P10	homogen	5	4500	2.79	29
P11		1	<u>6700</u>	2.53	72

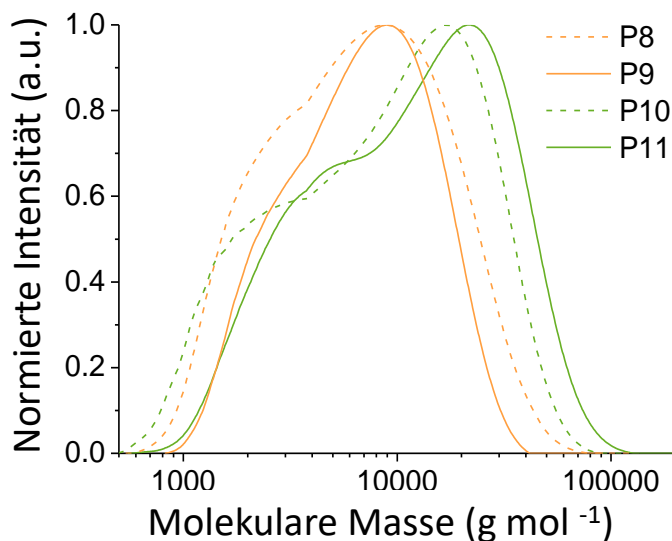


Abbildung 4.27 GPC-Analysen der Polymere **P8** – **P11** erhalten durch SPC in heterogenen (gelb) bzw. homogenen (grün) Reaktionslösungen und Katalysator Konzentrationen von 1 mol% (durchgezogen) bzw. 5 mol% (gestrichelt).

Ein ebenfalls vielfach in der Literatur eingesetzter Phosphin-Palladium-Katalysator für die SPC ist Bis(Tri-*tert*-Butylphosphin)palladium(0), da es mit ihm möglich ist, eine Katalysatortransfer-SPC durchzuführen. Der Alkylphosphin-Palladium-Katalysator wurde daher in der Mikrowellenreaktion eingesetzt und mit $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ verglichen. Beide Katalysatoren wurden zu 1 mol% bei 200 °C und einer Reaktionszeit von 10 min in dem zuvor optimierten homogenen Reaktionsgemisch aus THF/H₂O/TG und NaHCO₃ eingesetzt. Des Weiteren wurden die in

Abschnitt 4.1 sowie **4.2** hergestellten dendrimer- oder Polymer-basierten Phosphinliganden und deren Palladiumkomplexe unter den gleichen Bedingungen eingesetzt. Die Palladium-Quelle Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) ebenso wie der einzähnige Ligand **58** wurden als Vergleichssysteme herangezogen, welche deutlich schlechtere katalytische Eigenschaften aufweisen sollten als die mehrzähnigen Liganden.

Tabelle 4.10 Analytische Daten der Polymere **P11** – **P17** erhalten durch SPC unter Verwendung diverser Pd(0)-Katalysatoren.

	Katalysator	M_n / g mol ⁻¹	\bar{D}	Ausbeute / %
P11	[Pd(PPh ₃) ₄]	6700	2.53	<u>72</u>
P12	[Pd(PtBu ₃) ₂]	<u>8400</u>	2.61	37
P13	[Pd ₂ (dba) ₃]	3500	1.97	22
P14	58-Pd	1500	1.04	7
P15	37-Pd	<u>10400</u>	1.73	66
P16	45-Pd	6200	2.53	<u>84</u>
P17	56-Pd	6600	1.72	68

58 = RMe₂SiCH₂PPh₂; **37** = G₀(SiCH₂PPh₂)₉; **45** = PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂PPh₂; **56** = Phos-Vin₆-4x-PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂PPh₂

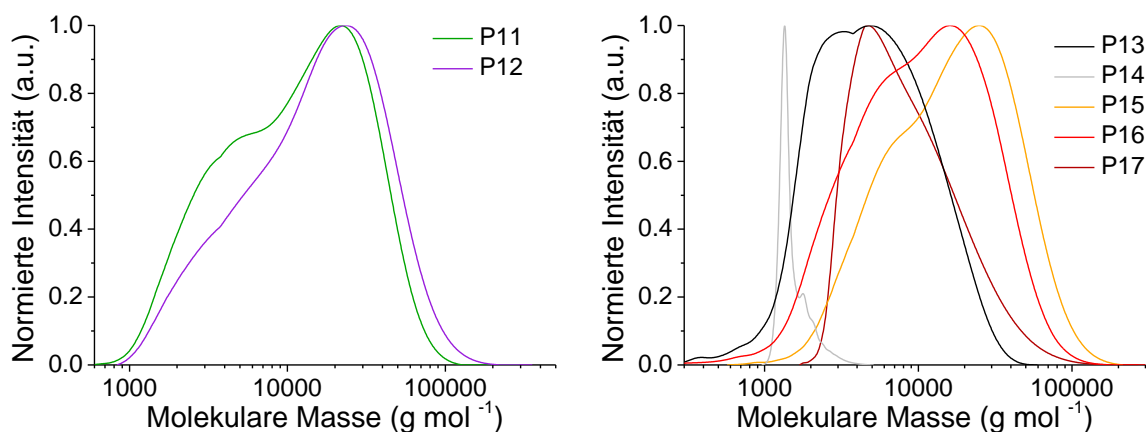


Abbildung 4.28 GPC-Analyse der Polymere **P11** – **P17** erhalten durch SPC unter Verwendung diverser Pd(0)-Katalysatoren.

Das Polymer **P12**, das durch den Einsatz des Katalysators [Pd(PtBu₃)₂] erhalten wurde, weist gegenüber dem [Pd(PPh₃)₄]-Katalysator ein erhöhtes Molekulargewicht von $M_n = 8400$ g mol⁻¹, jedoch eine verringerte Ausbeute von 37 % auf (siehe **Tabelle 4.10**). Die Erhöhung des Molekulargewichts ist vor allem auf die Abnahme von niedermolekularen Ketten zurückzuführen (siehe **Abbildung 4.28**), was auf eine geringere Anzahl an katalysatorinduzierten Kettenabbrüchen hindeutet. Die verringerte Ausbeute spricht jedoch für eine geringere Aktivität oder *turnovernumber* (TON) des Katalysators.

Das Polymer **P13**, bei dessen Synthese die Pd(0)-Quelle [Pd₂(dba)₃] als Katalysator ohne die Zugabe eines Phosphinliganden eingesetzt wurde, zeigt erwartungsgemäß ein niedriges Molekulargewicht von $M_n = 3500 \text{ g mol}^{-1}$ sowie eine niedrige Ausbeute von 22 %. Wurde der einzählige Ligand **58** zu der Reaktion hinzugegeben, sinken wider Erwarten sowohl das Molekulargewicht des Polymers **P14** auf $M_n = 1500 \text{ g mol}^{-1}$ als auch die Ausbeute auf 7 %. Der Dendrimer-basierte, mehrzählige Phosphin-Palladiumkomplex G₀(SiCH₂PPh₂)₉ **37-Pd** weist hingegen im Vergleich zum einzähligen Liganden eine stark verbesserte Katalyseleistung auf. Das erhaltene Polymer **P15** weist mit $M_n = 10400 \text{ g mol}^{-1}$ das höchste Molekulargewicht auf, das mit einem Phosphinliganden in der Mikrowellensynthese von PPP erhalten werden konnte. Dazu konnte eine gute Ausbeute von 66 % erzielt werden. Der lineare Polymer-basierte und ebenso mehrzählige Ligand PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂PPh₂ **45-Pd** zeigte ebenfalls verbesserte katalytische Eigenschaften im Vergleich zum einzähligen Liganden. Verglichen mit dem Standardkatalysator [Pd(PPh₃)₄] kann das Polymer **P16** nur ein leicht verringertes Molekulargewicht von $M_n = 6200 \text{ g mol}^{-1}$ aufweisen, wurde jedoch mit einer sehr guten Ausbeute von 84 % isoliert. Das mithilfe des Sternpolymer-basierten Katalysators Phos-Vin₆-4x-PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂PPh₂ **56-Pd** synthetisierte Polymer **P17** weist ebenfalls verbesserte Katalyseeigenschaften im Vergleich zum einzähligen Liganden auf. Vom Standardkatalysator kann sich dieses System jedoch mit einem Molekulargewicht von $M_n = 6600 \text{ g mol}^{-1}$ und einer Ausbeute von 68 % nicht abheben. Ein interessanter Aspekt kann jedoch darin gesehen werden, dass das Sternpolymer im Laufe der Reaktion vernetzt und aus dem Reaktionsgemisch durch Filtration entfernt werden konnte.

Die Ergebnisse der Katalyse anhand dendrimerer und verzweigter mehrzähliger Katalysatoren wird in **Abschnitt 4.4** diskutiert.

Untersuchung der Polymere und Nachweis von Nebenreaktionen mittels MALDI-TOF MS

Die im vorherigen Abschnitt mittels Mikrowellenheizung synthetisierten PPP können mittels MALDI-TOF MS untersucht werden. Die MALDI-TOF MS ist grundsätzlich zur Bestimmung absoluter Molekulargewichte geeignet. Allerdings werden in der Regel Polymerketten mit einem niedrigeren Molekulargewicht häufiger detektiert, weswegen die resultierende Intensitätenverteilung nicht der realen Molmassenverteilung entspricht, sondern mitunter stark zu kleineren Molekulargewichten verschoben ist. Die Analyse von Endgruppen kann trotz dessen mit einer hohen Genauigkeit durchgeführt werden, da der betrachtete Massenbereich, der für die Beurteilung herangezogen wird, klein genug ist, um aussagekräftige Daten zu liefern. Für die Endgruppenanalyse wird die Wiederholungseinheit mit der größten Intensität der Messung herangezogen.

Werden die Polymere **P11** und **P12** exemplarisch miteinander verglichen, können unterschiedliche Endgruppen für beide Polymere beobachtet werden. Das Polymer **P8**, zu dessen Synthese der Katalysator $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ eingesetzt wurde, weist eine Hauptverteilung mit Massenpeaks in einem Abstand von ca. 276 u auf, was der Masse der Dihexyloxybenzol-Wiederholungseinheit entspricht (siehe **Abbildung 4.29**). Bei dieser Hauptverteilung handelt es sich um Ketten, die an beiden Kettenenden eine Protonenterminierung tragen, welche durch Protodeboronierung und Protodehalogenierung zustandekommen. Des Weiteren können besonders katalysatorinduzierte Nebenreaktionen durch das Auftreten von Phenyl- oder Diphenylphosphin(oxy)-terminierten Ketten nachgewiesen werden, die unter dem Begriff *Liganden-scrambling* zusammengefasst werden können (siehe **Tabelle 4.11**). Ebenso können messbedingte Addukte mit Natriumionen beobachtet werden. Der Massenpeak, der um ca. 218 u zur Hauptverteilung verschoben ist, kann einer möglichen elementaren Zusammensetzung, jedoch keiner eindeutigen Struktur zugeordnet werden. Die elementare

Tabelle 4.11 Analyse der durch MALDI-TOF MS erhaltenen Massenpeaks innerhalb einer Wiederholungseinheit der Polymere **P11** und **P12** sowie strukturelle Zuordnung der Massendifferenzen.

m/z	Norm. Int. / %	Δm / u	Zuordnung	m/z	Norm. Int. / %	Δm / u	Zuordnung
2489.00	100	-	H-H	3042.68	100.00	-	H-H
2512.07	18.04	23.07	H-H + Na	3053.78	3.19	11.11	n.b.
2565.19	81.05	76.20	H-Ph	3058.18	3.32	15.51	H-OH
2641.17	10.09	152.17	Ph-Ph	3065.82	16.48	23.15	H-H+Na
2689.18	26.61	200.19	H-PPh ₂ O	3121.67	60.79	79.00	H-Br
2697.34	6.25	208.35	n.b.	3145.49	8.48	102.81	H-Br+Na
2707.38	4.02	218.38	[HPPPh ₂ O ₂]	3199.26	1.32	156.59	Br-Br
2712.37	19.36	223.38	H-PPh ₂ O + Na	3251.16	4.51	208.48	n.b.
2765.53	97.62	276.36	H-H (P _n +1)	3319.11	93.56	276.43	H-H (P _n +1)

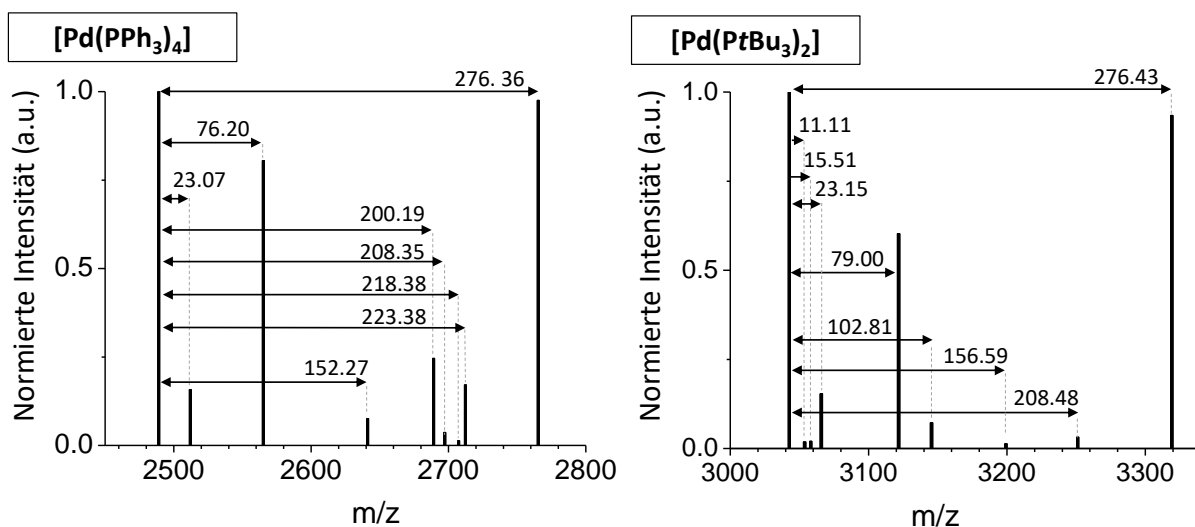


Abbildung 4.29 Ausschnitte von MALDI-TOF MS Spektren der Polymere **P11** (links) sowie **P12** (rechts).

Zusammensetzung lässt allerdings vermuten, dass es sich ebenfalls um Produkte des Liganden-*scramblings* handelt. Der Massenpeak, der um 208 u zur Hauptverteilung verschoben ist, kann keiner plausiblen Elementarzusammensetzung zugeordnet und somit nicht bestimmt werden. Das Polymer **P12**, bei dessen Synthese der Katalysator $[\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2]$ verwendet wurde, weist ebenfalls eine Hauptverteilung mit Massenpeaks in einem Abstand von ca. 276 u und eine Protonenterminierung auf. Im Gegensatz zu dem zuvor betrachteten Polymer können in diesem Polymer keine durch Liganden-*scrambling* verursachten Kettenterminierungen nachgewiesen werden. Mit einer normierten Intensität von 60 % kann eine Brom-terminierte Nebenverteilung beobachtet werden. Das Vorliegen von bromidterminierten Ketten weist zum einen darauf hin, dass die Protodeboronierung der Boronsäurefunktionalität schneller als die entsprechende Protodehalogenierung abläuft, sodass die Reaktion schlussendlich durch einen effektiven Unterschuss an Boronsäure zum Erliegen kommt. Zum anderen gehen dieser Befund und die schlechten Ausbeuten des Polymers miteinander einher. Wie zuvor vermutet, ist die Aktivität des Katalysators zu gering, sodass die Reaktion nicht vollendet werden kann, bevor sie durch die Protodeboronierung zum Erliegen kommt. Zwei weitere Massenpeaks mit einer Masse von ca. 11 u sowie 208 u können keiner plausiblen Elementarzusammensetzung zugeordnet und somit nicht bestimmt werden. Werden nun die relevantesten Terminierungen über den gesamten Messbereich aufgetragen, kann für das Polymer **P11**, wie erwartet, eine Hauptverteilung der H-H terminierten Ketten beobachtet werden (siehe **Abbildung 4.30**, schwarz). Durch Liganden-*scrambling* verursachte Terminierungen (Grüntöne) können als Nebenverteilung mit einer geringeren Intensität beobachtet werden. Im Fall des Polymers **P12** liegt ebenfalls eine Hauptverteilung der H-H terminierten Ketten vor. Die Br-H terminierten Ketten weisen eine Sekundärverteilung auf.

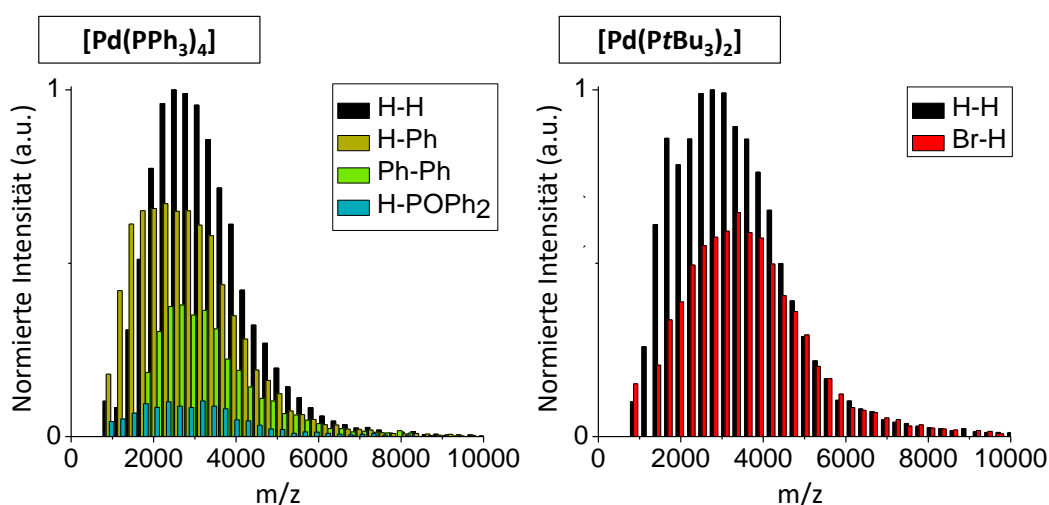
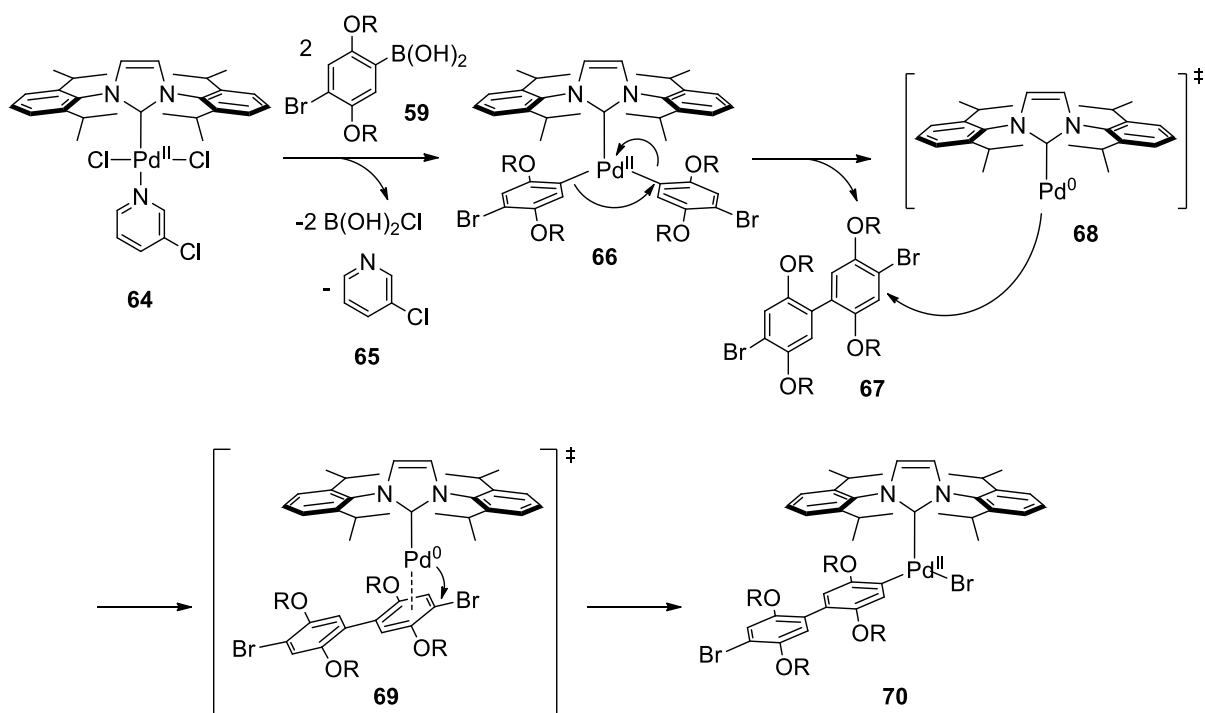


Abbildung 4.30 MALDI-TOF Spektrogramme und Zuordnung von Terminierungsmustern der Polymere **P8** (links) und **P11** (rechts).

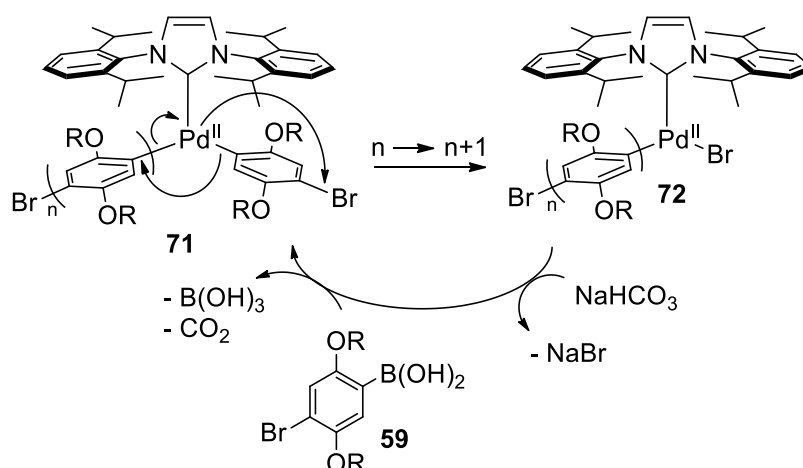
4.3.3. NHC-Palladium(II)-basierte Katalysatortransfer SUZUKI Polykondensation

Nachdem die Etablierung einer geeigneten Synthese von PPP mittels Mikrowellen-unterstützter SPC unter Einsatz von Phosphinliganden im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurde, soll im Folgenden die Katalysatortransfer-Polymerisation (*catalyst transfer polymerization* - CTP) als geeignete Methode zur Synthese von PPP evaluiert werden. Wie im **Abschnitt 4.3.2** beschrieben wurde, kann durch den Einsatz von Phosphin-basierten Palladium-Katalysatoren mit erhöhtem sterischen Anspruch eine Erhöhung der Molekulargewichte der synthetisierten Polymere erzielt und zugleich das Auftreten von Nebenreaktionen eingedämmt werden. Neben Phosphin-basierten Palladium-Katalysatoren eignen sich auch NHC- (N-Heterocyclische Carben) Liganden-basierte Katalysatoren für die Durchführung von Kreuzkupplungs CTPs. Da bisher keine SUZUKI-CTP anhand von NHC-basierten Katalysatoren durchgeführt wurde, soll diese Methode auf die Mikrowellen-basierte Synthese von PPP übertragen und weiterentwickelt werden. Als NHC-basierter Palladium-Katalysator wurde der Katalysator PEPPSI™-iPr **64** verwendet, bei dem das Palladium in der Oxidationsstufe +II vorliegt. Dies hat zur Folge, dass der Katalysator zu Beginn der Reaktion durch eine Homokupplung zweier Monomere reduziert werden muss (siehe **Schema 4.30**).⁶² Es wird davon ausgegangen, dass der Chlorpyridin-Ligand **65**, welcher als Opferligand bezeichnet wird, die Aktivierung des Katalysators beschleunigt, jedoch selber dabei von dem Metall dissoziiert.⁵⁶ Dies führt dazu, dass im Fall der erfolgreichen reduktiven Eliminierung des Dimers **67** der elektronendefizitäre und dadurch reaktive 12-Elektronen-Komplex **68** gebildet werden würde. Aufgrund der geringen Anzahl an Elektronen



Schema 4.30 Aktivierung des Palladium(II)-Katalysators PEPPSI-*i*Pr **64** durch Homokupplung des Monomers **59**.

und der damit einhergehenden, hohen Elektrophilie ist davon auszugehen, dass dieser Komplex bei hohen Verdünnungen umgehend einen assoziativen π -Komplex mit dem zuvor reduktiv eliminierten Kopplungsprodukt **67** ausbildet. Nach der Ausbildung des π -Komplexes kommt es zur oxidativen Addition in die proximale Ar-Br-Bindung, wodurch der stabile Komplex **70** gebildet wird, welcher weiterhin Monomer anlagern kann (siehe **Schema 4.31**).



Schema 4.31 Kettenwachstum durch Insertion des Monomers nach dem Mechanismus einer CTP.

Die Polymerisation des A-B-Typ-Monomers wurde in Anlehnung an die zuvor entwickelte Vorschrift durchgeführt (siehe **Abschnitt 4.3.2**). Das Polymer **P18**, das durch den Einsatz des PEPPSI-*i*Pr Katalysators erhalten wurde, weist ein Molekulargewicht von $M_n = 32\,600\text{ g mol}^{-1}$ auf. Dies entspricht einer Verdreifachung des Molekulargewichts im Vergleich zu Phosphin-Palladium-katalysierten Reaktionen. Wurde die Reaktion unter höherer Verdünnung durchgeführt, konnten die Molekulargewichte erneut verdreifacht und erhöhte Ausbeuten verzeichnet werden. Das Polymer **P20**, bei dessen Synthese eine Monomerkonzentration von 5.5 mmol L^{-1} eingesetzt wurde, konnte mit einem abermals erhöhten Molekulargewicht von $M_n = 100\,000\text{ g mol}^{-1}$ und einer guten Ausbeute von 74 % isoliert werden (siehe **Tabelle 4.12**).

Tabelle 4.12 Analytische Daten der Polymere **P18** – **P20** erhalten durch SUZUKI-CTP unter Verwendung des PEPPSI-*i*Pr Katalysators **64**.

	$c(M) / \text{mmol L}^{-1}$	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	\bar{D}	Ausbeute / %
P18	50	32 600	1.4	51
P19	11	92 400	2.0	67
P20	5.5	<u>100 000</u>	2.6	<u>74</u>

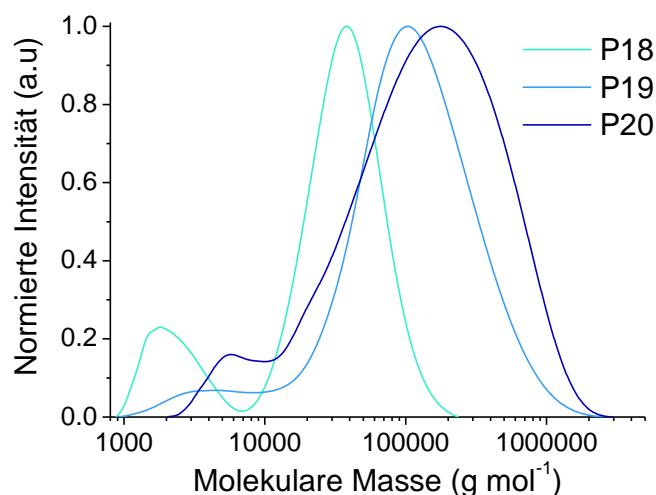


Abbildung 4.31 GPC-Analyse der Polymere **P18 – P20** erhalten durch CTP mit zunehmender Verdünnung.

Die Tatsache, dass die Polymerisation unter verdünnten Bedingungen besser verläuft, spricht dafür, dass die Reaktion dem Mechanismus einer CTP folgt. Allerdings kann mittels GPC das Auftreten einer niedermolekularen Polymerfraktion beobachtet werden, deren Entstehung einer Erklärung bedarf (siehe **Abbildung 4.31**). Dementsprechend wurden die synthetisierten Polymere mittels MALDI-TOF-MS analysiert, um genauere Informationen über den Mechanismus der Polymerisation und möglicherweise eine Erklärung für die niedermolekulare Fraktion zu erhalten.

Untersuchung der Polymere und Nachweis von Nebenreaktionen mittels MALDI-TOF MS

Die Analyse der Endgruppen der Polymere **P18 – P20** mittels MALDI-TOF zeigt zwei interessante Aspekte der synthetisierten Polymere, die im Folgenden separat diskutiert werden:

- A) Eine niedermolekulare Fraktion mit $X-P_n-H$ -Endgruppen und eine hochmolekulare Fraktion mit $X-P_n-NHC$ -Endgruppen kann für alle drei Polymere beobachtet werden ($NHC = 1,3$ -Bis (2,6-di(isopropyl)phenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden) (siehe **Abbildung 4.32**).
- B) $X = Br$ -Endgruppen treten im Fall des Polymers **P18** (höhere Monomerkonzentration) häufiger auf, während die Polymere **P19** und **P20** (niedrigere Monomerkonzentrationen) vermehrt $X = H$ -Endgruppen aufweisen.

A) Die hochmolekulare Fraktion mit $Y = NHC$ Endgruppen stimmt gut mit dem zuvor herangezogenen Mechanismus der CTP überein. Bei der CTP wird das Stufenwachstum unterdrückt, während das Kettenwachstum durch direkte Insertion des Katalysators in die endständige $Ar-Br$ -Bindung des Polymers gefördert wird. Aus diesem Grund finden sich

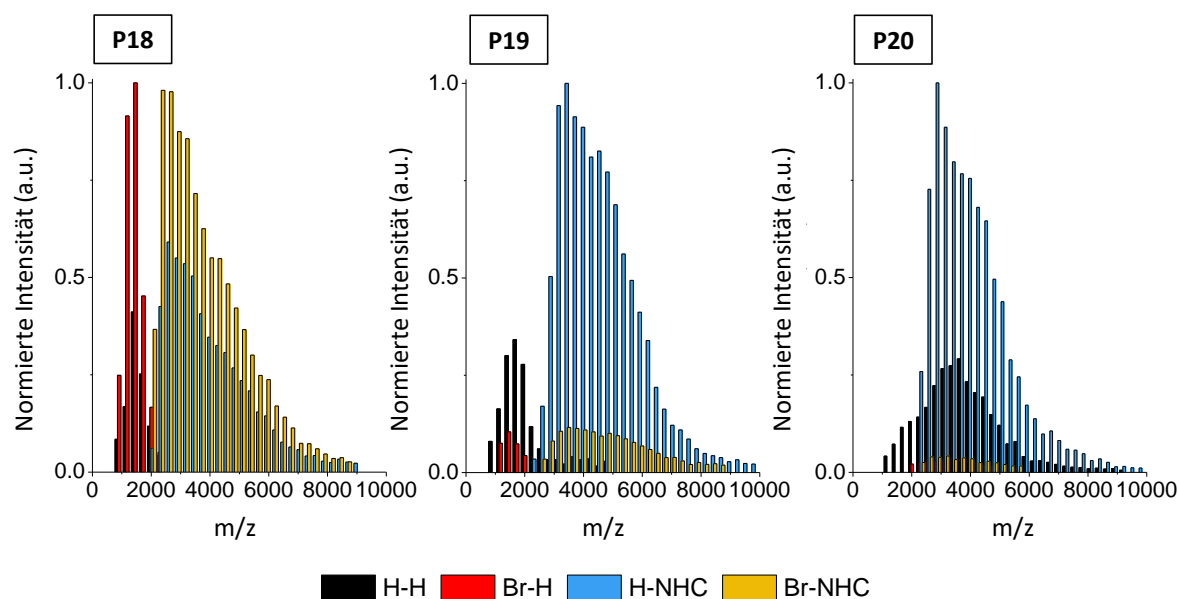
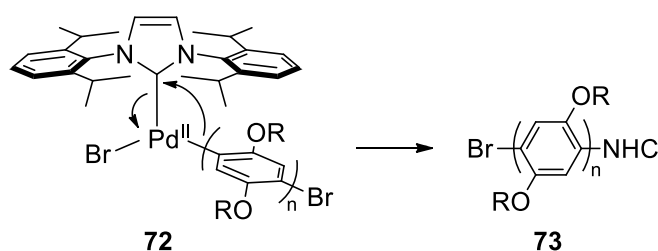


Abbildung 4.32 MALDI-TOF Spektrogramme und Zuordnung von Terminierungsmustern der Polymere **P18 – P20**.

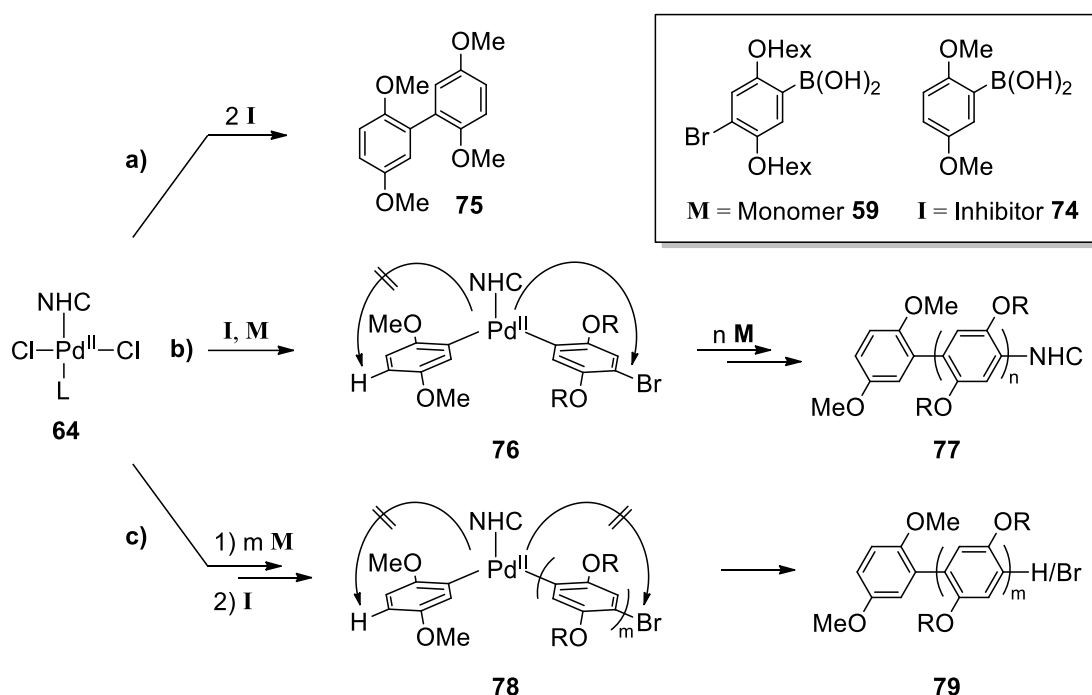
Polymerketten, die bei vollständigem Umsatz des Monomers nicht weiterwachsen können, im Schritt der oxidativen Addition gefangen. An dieser Stelle tragen die Polymerketten eine Pd(II)-NHC-Gruppe. Offensichtlich führt die Abwesenheit von weiterem Monomer schließlich zu einer reduktiven Eliminierung, bei der der NHC-Ligand an das Ende der Polymerkette gekoppelt wird und diese terminiert (siehe **Schema 4.32**). Es ist besonders hervorzuheben, dass jede einzelne Kette der hochmolekularen Fraktion eine NHC-Endgruppe trägt, was den vorgeschlagenen Terminierungsschritt und den postulierten CTP-Mechanismus eindeutig unterstützt. Die besonders hohen Molekulargewichte unterstützen ebenfalls die Hypothese, dass die Terminierung vorzugsweise erst nach dem vollständigen Umsatz des Monomers stattfindet.



Schema 4.32 Terminierungsreaktion nach vollständigem Umsatz des Monomers durch Kopplung des NHC-Liganden an das Kettenende des Polymers.

Die niedermolekulare Schulter ist jedoch auf den ersten Blick nicht durch den Mechanismus der CTP erklärbar und spricht für eine Nebenreaktion, die nicht statistisch, sondern vorzugsweise zu Beginn der Reaktion stattfinden muss. Eine mögliche Nebenreaktion tritt auf, wenn

dehalogenierte 2,5-Bis(hexyloxy)phenylboronsäure im Reaktionsgemisch vorhanden ist (siehe **Schema 4.33**). Das Fehlen des Bromatoms in *para*-Position der Boronsäure erhöht deren Nukleophilie und führt dadurch, im Vergleich zum bromfunktionalisierten Monomer, zu einer bevorzugten Transmetallierung. Im Falle einer Insertion im Aktivierungsschritt des Katalysators würde dies zu einer protonenterminierten Kette führen, die normal wachsen könnte und nicht von anderen Ketten unterschieden werden könnte, die nach dem Mechanismus der CTP wachsen (H-P_n-NHC). Findet die Insertion des dehalogenierten Monomers während der CTP-Wachstumsphase statt, ist eine Reinsertion des Pd-Atoms in eine proximale Ar-Br-Bindung nicht möglich, was nach der reduktiven Eliminierung zu einer Dissoziation des Katalysators und der Polymerkette führt. Diese Kette würde keine NHC-Terminierung aufweisen und somit zu H/Br-P_n-H terminierten Ketten führen.



Schema 4.33 Mögliche Kombinationen des Monomers (**M**) und des Inhibitors (**I**) bei der Inhibition der CTP. Die Kombination von zwei **I** führt zu einem niedermolekularen Dimer und somit nicht detektierbaren Nebenprodukt. Die Kombination von **M** und **I** führt zu spezifischen Terminierungsmustern, welche mittels MALDI-TOF identifiziert werden können.

Die dehalogenierte 2,5-Bis(methoxy)phenylboronsäure **74** soll als Inhibitor (**I**) zu einer Polymerisation hinzugegeben werden, um diese Hypothese zu überprüfen. Der Inhibitor würde, beabsichtigter Weise, die Bildung einer niedermolekularen Schulter hervorrufen, die aufgrund ihrer zum Monomer verschiedenen Ethersubstituenten mittels MALDI-TOF identifiziert werden könnte. Wie erwartet, ist für das Polymer **P21** das verstärkte Auftreten einer niedermolekularen

Schulter nach Zugabe des Inhibitors mittels GPC zu beobachten (siehe **Abbildung 4.33 A**). Darüber hinaus konnte der Einbau des Inhibitors bei niedrigen Molmassen mittels MALDI-TOF nachgewiesen werden (siehe **Abbildung 4.33 B**). Während zu einem geringen Anteil I-P_n-NHC terminierte Ketten **77** auftreten, kann vor allem das Terminierungsmuster I-P_n-H/Br **79** beobachtet werden.

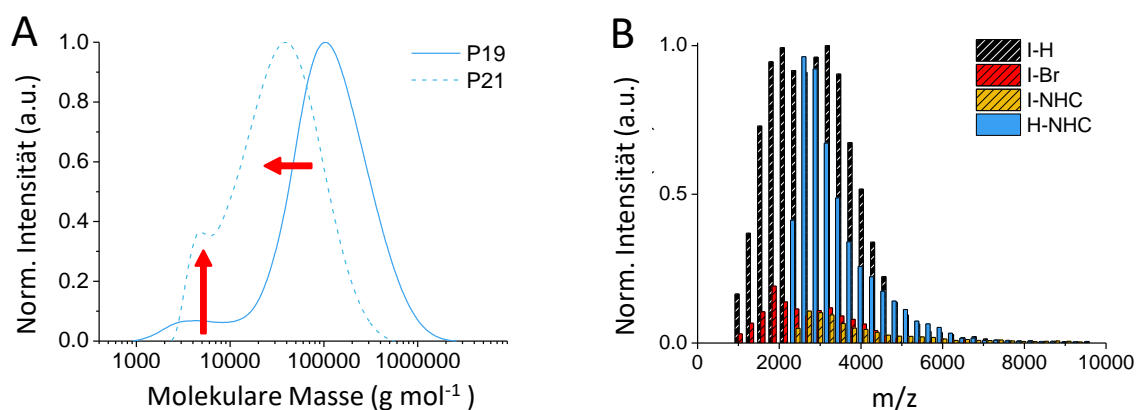
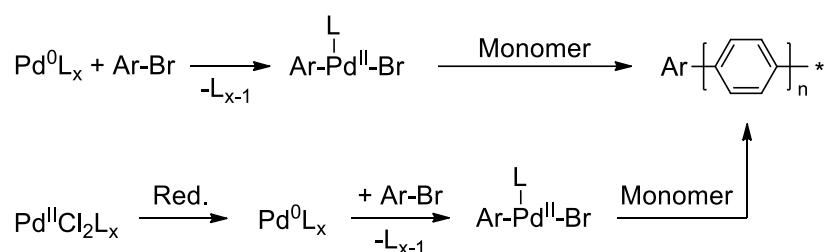


Abbildung 4.33 A) GPC-Analyse der Polymere ohne (**P19**) sowie mit (**P21**) Zusatz des Inhibitors 2,5-Bis(methoxy)phenylboronsäure **74**. B) MALDI-TOF Messung zur Identifizierung von Inhibitor-terminierten Ketten.

B) Das Vorhandensein von Polymerketten mit X = Br-Endgruppen zeigt, dass ein stöchiometrisches Ungleichgewicht der Boronsäure und des Halogenids des A-B-Typ-Monomers während der Reaktion vorliegt. Auf den ersten Blick ist die Reaktion grundsätzlich von einem leichten Ungleichgewicht geprägt, da die Aktivierung des PEPPSI-Katalysators durch eine Homokupplung zweier Boronsäurefunktionalitäten erfolgt (siehe **Schema 4.30**). Da jedoch die Synthese der Polymere **P18** – **P20** jeweils mit der gleichen Stoffmenge des Katalysators durchgeführt wird, sollte der Aktivierungsschritt bei allen Polymerisationen den gleichen Effekt zeigen. Aufgrund dessen, dass die Molekulargewichte von **P19** und **P20** viel höher sind, als die des Polymers **P18**, kann davon ausgegangen werden, dass die Polymerisation bei niedrigeren Konzentrationen - qualitativ gesehen - besser verläuft. Der auftretende Überschuss an Br-Terminierungen im Endpolymer zeigt eine schlechtere Gesamtstöchiometrie während der Polymerisation an und sollte höchstwahrscheinlich auf eine Nebenreaktion zurückzuführen sein, an der die Boronsäure beteiligt ist. Die Tatsache, dass diese Nebenreaktion bei niedrigen Monomer- und Polymerkonzentrationen weniger verbreitet ist, könnte eine Folge einer besseren Phasenmischbarkeit sein, die zu einer höheren Hydroxidkonzentration in der organischen Phase führt. Dementsprechend würde die Konzentration der reaktiveren Pd-OH-Spezies zunehmen, welche für eine schnelle Transmetallierung verantwortlich ist und somit die Wahrscheinlichkeit einer Nebenreaktion verringert.

Synthese endgruppenfunktionalisierter PPP mittels CTP

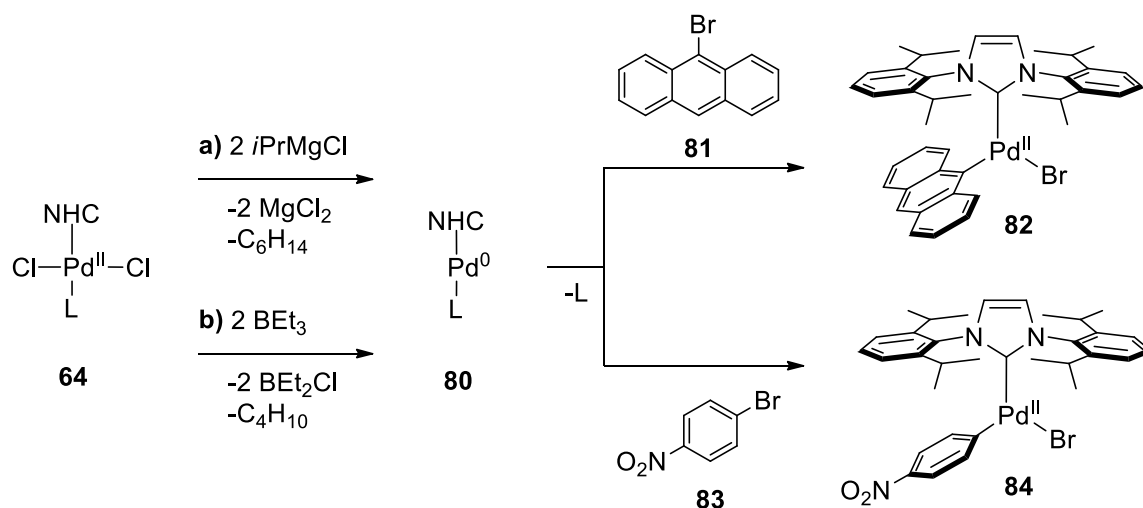
Das gezielte Einbringen von funktionellen Endgruppen an ein Polymer eröffnet oft neue Möglichkeiten, das Polymer in spezieller Weise einzusetzen. So können über die Endgruppen beispielsweise Oberflächenmodifikationen durchgeführt oder Blockcopolymere hergestellt werden. Grundsätzlich kann die funktionelle Endgruppe dabei entweder im Initiator enthalten sein, als Terminierungsreagenz hinzugegeben oder durch Postmodifikation eingebracht werden. Im Fall der CTP können über speziell modifizierte Katalysatoren bereits definierte Endgruppen an Polymere angebunden werden, jedoch sind bislang nur Funktionalisierungen mit weitestgehend unfunktionellen Endgruppen beschrieben. Wird ein Pd(0)-Katalysator verwendet, kann ein Arylbromid oxidativ an diesen Komplex addiert werden, sodass bei Zugabe des Monomers der entsprechende Arylrest an den Anfang der Kette gekoppelt wird. Da es sich bei dem verwendeten PEPPSI-*i*Pr Katalysator jedoch um einen Pd(II)-Katalysator handelt, müsste dieser zuerst reduziert werden, bevor eine OA eines Arylbromids möglich ist.



Schema 4.34 Bekannte (oben) sowie postulierte (unten) Modifikation von Palladium-Katalysatoren zur Endgruppenfunktionalisierung von PPP mittels CTP.

Für die Aktivierung des PEPPSI-*i*Pr-Katalysators können in Analogie zur bereits diskutierten Monomer-Homokupplung auch andere (Halb-)Metallorganyle wie Alkylborane oder Alkylzinkbromide verwendet werden.¹³⁶ Es wurde daher überprüft, ob es möglich ist, den Katalysator mit Metallorganyle zu reduzieren und ein funktionelles Arylbromid oxidativ an die gebildete Pd(0)-Spezies zu addieren. Der so gebildete Komplex wurde des Weiteren für die Initiierung einer CTP eingesetzt und die eingebrachte funktionelle Arylendgruppe mittels MALDI-TOF nachgewiesen.

Als Reduktionsmittel wurden der Isopropylmagnesiumchlorid-Lithiumchlorid-Komplex (*i*PrMgCl*LiCl, Pfad **a**) bzw. Triethylboran (BET₃, Pfad **b**) verwendet und in zweifachem Überschuss zum NHC-Pd-Katalysator eingesetzt (siehe **Schema 4.35**). Während bei der Reduktion mit dem Boran keine augenscheinliche Veränderung der Katalysatorlösung zu beobachten war, verfärbte sich die Katalysatorlösung bei der Zugabe des GRIGNARD-Reagenzes



Schema 4.35 Aktivierung des NHC-Katalysators **64** durch Reduktion mit (Halb-)Metallorganen und anschließender oxidativer Addition von funktionellen Arylbromiden **81** und **83**.

von einer gelben zu einer tiefroten Farbe. Nach der Reduktion wurden zum einen 9-Bromanthracen **81** und zum anderen 4-Nitrobrombenzol **83** zu der Pd(0)-Spezies **80** gegeben. Die dadurch gebildeten Initiatoren **82a/b** sowie **84a/b** wurden anschließend ohne weitere Aufreinigung zu der Polymerisationslösung gegeben. Bei der Zugabe der Katalysatoren war innerhalb von wenigen Minuten eine Trübung der Reaktionslösung zu beobachten. Diese wird durch die Bildung von Polymer hervorgerufen, welches aufgrund der Unlöslichkeit im Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur ausfällt. Da eine Polymerisation bei Raumtemperatur mit dem unbehandelten Katalysator **64** nicht stattfindet, kann eine Aktivierung der Katalysatoren in allen Fällen angenommen werden. Da es jedoch durch das sofortige Einsetzen der Reaktion technisch nicht möglich ist, die Reaktion mittels Mikrowellenunterstützung durchzuführen, wurde eine konventionelle Heizung eingesetzt. Die Katalysatoren wurden dazu in der Siedehitze zu der Reaktionslösung gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 19 h konnten die Polymere mit Molekulargewichten von $M_n = 25\,300 - 37\,000\text{ g mol}^{-1}$ und Ausbeuten von 42 – 71 % erhalten werden (siehe **Tabelle 4.13**). Die Polymere wurden weiterhin mittels

Tabelle 4.13 Analytische Daten der Polymere **P22** – **P25** erhalten durch SUZUKI-CTP unter Verwendung der Arylbromid-funktionalisierten PEPPSI-*i*Pr Katalysatoren **82a/b** sowie **84a/b**.

	R-M	Ar-Br	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	\bar{D}	Ausbeute / %	$F / \%$
P22	<i>i</i> PrMgCl	9-Bromanthracen	35 700	2.5	42	<u>63</u>
P23	<i>i</i> PrMgCl	4-Nitrobrombenzol	25 300	2.3	60	39
P24	BEt ₃	9-Bromanthracen	32 100	2.6	71	38
P25	BEt ₃	4-Nitrobrombenzol	37 000	2.6	67	6

MALDI-TOF untersucht, um zu beurteilen, ob die Endgruppenfunktionalisierung durch die funktionellen Arylreste von Erfolg gewesen ist. Für alle Polymere **P22** – **P25** konnte eine Endgruppenfunktionalisierung festgestellt werden. Die Intensitäten der Massenpeaks der jeweiligen Terminierungsmuster wurden herangezogen, um den Funktionalisierungsgrad F an eingeführten Arylendgruppen zu bestimmen (siehe **Abbildung 4.34**). Die bereits angesprochene Abnahme der Intensitäten der Massenpeaks mit zunehmender Masse der Moleküle muss hierbei als Fehlerquelle angesehen werden. Da jedoch keine alternative Methode für eine quantitative Bestimmung herangezogen werden kann, wird der erhaltene Funktionalisierungsgrad trotz seiner vermutlichen Fehlerbehaftung für eine Beurteilung des Funktionalisierungserfolgs herangezogen. Mit Funktionalisierungsgraden von 6 % (**P25**) sowie 39 % (**P23**) sind die Funktionalisierungsgrade der mithilfe des Borans reduzierten Katalysatoren deutlich kleiner als die der Katalysatoren, welche mit Hilfe des GRIGNARD-Reagenzes reduziert wurden. Für letztere können Funktionalisierungsgrade von 38 % (**P24**) sowie 63 % (**P22**) erzielt werden. Die Funktionalisierung mit Anthracenylresten verläuft zudem, gegenüber der Funktionalisierung mit Nitrophenylresten, deutlich effizienter.

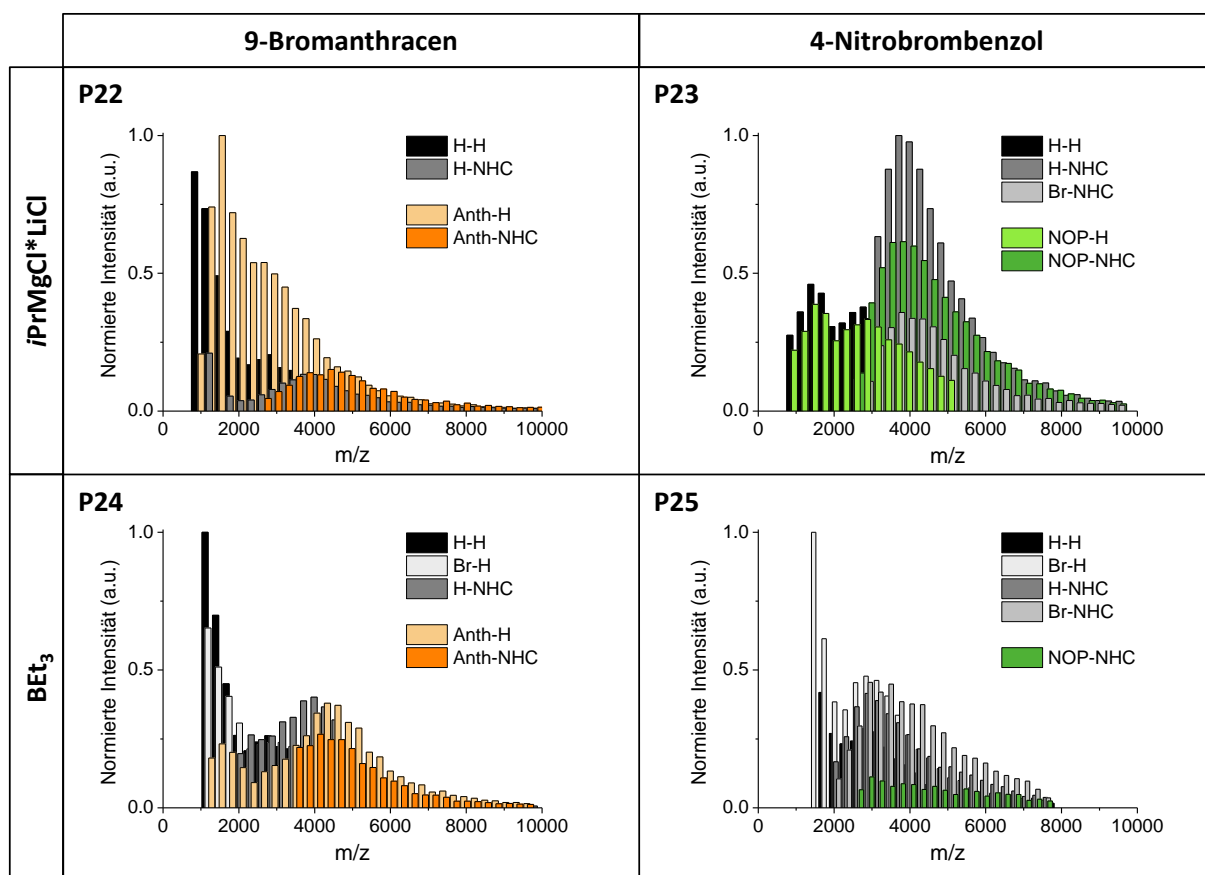


Abbildung 4.34 MALDI-TOF Spektrogramme und Zuordnung von Terminierungsmustern der Polymere **P22** – **P25**.

4.4. Diskussion des Kettenwachstums in der SPC

Damit in der SPC ein Kettenwachstum stattfinden kann, muss fundamental in den Ablauf der Reaktion eingegriffen werden. Der Mechanismus der SPC lässt im Normalfall kein Kettenwachstum zu, da nach der RE eine Dissoziation des Katalysators von der wachsenden Polymerkette stattfindet. Werden einfache Katalysatoren wie Tetrakis(triphenylphosphin)palladium eingesetzt, liegt der Katalysator auch ohne die Polymerkette stabil in der Lösung vor und addiert schlussendlich in eine beliebige Ar-X Bindung. So entsteht nur dann ein Kettenwachstum, wenn zufälligerweise eine Addition stets in die terminale Ar-X Bindung der Kette stattfindet. Dieser Fall ist jedoch aufgrund des Überschusses an Monomer nicht wahrscheinlich. Der Schlüssel, um ein Kettenwachstum zu befördern, liegt demnach darin, das Dissoziieren des Katalysators von der wachsenden Polymerkette zu verhindern.

Im Fall der dendrimeren Katalyse kann dieser Aspekt theoretisch durch die räumliche Nähe von mehreren Katalysezentren umgangen werden. Ein Kettenwachstum könnte demnach ermöglicht werden, wenn eine Reinsertion eines Kettenendes bereits vor der RE des anderen Kettenendes erfolgt. Aufgrund dessen, dass die Polymerkette und der mehrzählige Katalysator assoziiert vorliegen würden, könnte somit jeweils ein Monomer angelagert und ein Stufenwachstum unterdrückt werden. Dieser Prozess wäre vermutlich stark vom Verhältnis der Kettenlänge des wachsenden Polymers zu dem Liganden abhängig, da eine Reinsertion mit zunehmender Kettenlänge räumlich ungünstiger wäre. Daher ist davon auszugehen, dass vor allem zu Beginn der Reaktion Oligomere nach einem Kettenwachstums-Mechanismus aufgebaut und daraufhin nach einem Stufenwachstum zusammengeführt werden. Dies würde sich in erhöhten Molekulargewichten widerspiegeln, da in jedem Reaktionsschritt größere Segmente an die Kette angebunden würden.

Im Fall des dendrimeren Katalysators $G_0-(SiCH_2PPh_2)_9-Pd_x$ **37-Pd** kann im Vergleich zu Standardkatalysatoren eine beachtliche Zunahme des Molekulargewichts um 24 % bei einer gleichzeitigen deutlichen Abnahme der Dispersität von 2.61 auf 1.73 beobachtet werden (siehe **Abschnitt 4.3.2**). Beide Faktoren sprechen für eine erhöhte Kontrolle der Reaktion und sind mit der vorangegangenen Argumentation im Einklang. Um das Stattfinden einer Kettenwachstumsreaktion jedoch eindeutig nachweisen zu können, müssten entweder für das Kettenwachstum spezifische Produkte oder ein linearer Anstieg von Molekulargewichten in Abhängigkeit des Umsatzes nachgewiesen werden. Die Zunahme der Molekulargewichte könnte jedoch ebenso darauf begründet sein, dass in diesem Katalysatorsystem eine 1:1 Stöchiometrie zwischen Phosphinen und Palladium-Atomen ausgebildet wird (siehe **Abschnitt 4.2**). Diese koordinativ untersättigten Komplexe könnten durch ihre erhöhte Reaktivität ebenfalls die Ursache für die verbesserten Eigenschaften des Katalysators sein.

Sowohl der lineare Polymer-basierte Katalysator PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂PPh₂-Pd_x **45-Pd** als auch der verzweigte Polymer-basierte Katalysator Phos-Vin₆-4x-PS-*b*-PI-*g*-SiCH₂PPh₂-Pd_x **56-Pd** zeigen keine gravierend erhöhten Molekulargewichte im Vergleich zu Standardkatalysatoren. Dies spricht gegen einen positiven dendrimeren Effekt. Die Komplex-Stöchiometrie von 2:1 zwischen Phosphinen und Palladium-Atomen des Katalysators könnte die Ursache dafür sein, dass keine Verbesserung der Katalyseeigenschaften zu beobachten ist. Eine herabgesetzte Reaktivität könnte die Reinsertion verlangsamen, sodass die Assoziation zwischen Komplex und wachsender Kette verloren geht. Zudem könnte eine Mizellenstruktur – sofern sie unter den Bedingungen der Polymerisation ausgebildet wird – dafür sorgen, dass zu wenige der katalytisch aktiven Zentren für die wachsende Polymerkette zugänglich sind. Dies hätte in Folge den gleichen Effekt.

Im Schluss kann ein positiver Effekt der hergestellten Katalysatorsysteme nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zur dendrimeren Katalyse gilt ein Kettenwachstum für die CTP als bewiesen. Die zentrale Fragestellung ist daher, ob das kontrollierte Kettenwachstum der CTP auch unter den Reaktionsbedingungen in einer Mikrowellen-Reaktion nachzuweisen ist.

Die besonders hohen Molekulargewichte, die bei der Verwendung des NHC-Katalysators PEPPSI-*i*Pr **64** erreicht wurden, sprechen für das Vorliegen eines Kettenwachstums. Da jedoch lediglich eine hohe Katalysatoraktivität in Verbindung mit einer hohen Katalysatorstabilität bereits für erhöhte Molekulargewichte verantwortlich sein könnte, ist diese Tatsache nicht als alleiniger Beweis für ein Kettenwachstum gültig. Die mittels MALDI-TOF MS nachgewiesene Kettenterminierung durch den NHC-Liganden nach Verbrauch des gesamten Monomers sprechen jedoch unzweifelhaft für das Stattfinden eines Kettenwachstums (siehe **Abschnitt 4.3.3**). Zusätzlich konnten, durch gezielte Modifikation des verwendeten Katalysators, funktionelle Gruppen als Initiatoren der Polymerisation eingesetzt werden. Die zu Beginn der Kette auf die Polymere übertragenen funktionellen Bausteine sind in Verbindung mit der ebenfalls auftretenden NHC-Terminierung ein eindeutiger Beweis für das Ablaufen einer CTP. Das Auftreten von geringen Anteilen an niedermolekularem Polymer sowie Ketten, welche keine funktionellen Kettenenden tragen, spricht jedoch für den zukünftigen Optimierungsbedarf der Reaktion.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Dissertation stellte die Weiterentwicklung der SUZUKI-Polykondensation (SPC) zur Synthese von Poly(*para*-phenylenen) (PPP) dar. Die Nutzung von Mikrowellenstrahlung zur Erwärmung der Reaktion ermöglichte es, eine effiziente, regelbare und praktikable Synthesemethode zu etablieren, mit der eine drastische Verkürzung der Reaktionszeiten erzielt wurde. Des Weiteren wurden neuartige Katalysatorsysteme entwickelt, beschrieben und in der SPC eingesetzt, die es ermöglichen, die Kontrolle über die Reaktion zu erhöhen und somit hochmolekulare Polymere zu erhalten. Anhand von detaillierter Analytik der Polymere hinsichtlich deren Molekulargewichte und Terminierungsmuster wurde schließlich die mechanistische Evidenz für ablaufende Teilreaktionen und das Stattfinden eines Kettenwachstums formuliert. Eine präzedenzlose Erhöhung der Molekulargewichte des hergestellten PPP's sowie die Praktikabilität der entwickelten Methode eröffnen diesen Funktionspolymeren die Tür für wirtschaftlich relevante Einsätze in Spezialanwendungen.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde grundlegend eine Mikrowellen-basierte Methode zur Synthese von PPP mittels A/B-SPC etabliert. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Auswahl von Reaktanden und geeigneter Reaktionsparameter. Als überaus zielführend stellte es sich heraus, die Reaktion in einem gleichteiligen, ternären Lösungsmittelgemisch aus wässriger NaHCO₃-Lösung, Tetrahydrofuran und Triethylenglycoldimethylether durchzuführen. Die Vorzüge dieses Gemischs zeigten sich einerseits in dessen bemerkenswerten Homogenität während und einer unproblematischen Isolierung des Produkts durch Filtration nach der Reaktion. Andererseits zeichnete sich das Gemisch durch außerordentliche thermische Eigenschaften aus, welche es ermöglichten, das Reaktionsgemisch mittels μ W binnen 1 min auf 200 °C zu erhitzen. In Zusammenwirkung mit der μ W-typischen homogenen Wärmeverteilung im Reaktionsgefäß ermöglichte dies die drastische Verkürzung der Reaktionszeiten der Polymerisation von bis zu mehreren Tagen auf nur 10 min. Die entwickelte Methode besitzt somit das Potential, durch kurze Verweilzeiten im Sinne des schnellen Ablaufens der Reaktion, eine höchst effiziente Wärmezufuhr sowie die einfache Abtrennung des Produkts auch über den Umfang dieser Arbeit hinaus für kontinuierliche industrielle Prozesse genutzt zu werden.

Im weiteren Verlauf dieser Dissertation wurden multizentrische dendrimer- oder Polymer-basierte Katalysatoren in der zuvor entwickelten Methode der μ W-SPC implementiert. Als Grundgerüste wurden dazu Arylether- und Allyl-Dendrimere sowie Poly(isopren)-basierte (Stern)-Blockcopolymere synthetisiert. Vinylische Gruppen dieser multifunktionellen Grundgerüste wurden anhand einer effizienten, selektiven und exzellent charakterisierbaren funktionalisierungs-Strategie hydrosilyliert und folgend in Diphenylphosphinomethyl-

(dimethyl)silane (DPPM) umgewandelt. Die Ausbildung von Polymer-basierten katalytisch aktiven Mizellen konnte daraufhin mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS), *scanning*-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) und elektronendispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) nachgewiesen werden. Die Stöchiometrie der Palladiumkomplexe dieser multifunktionellen Phosphine mit einer Dendizität von $\kappa = 9$, $\kappa = 39$ sowie $\kappa = 245$ wurde anhand der Methode der kontinuierlichen Variation (JOB-Plot) mittels ^1H - sowie ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Bildung von 1:1 bzw. 1:2 (Pd:L)-Komplexen konnte beobachtet werden. Erstere zeigten im Vergleich zu gängigen Katalysatoren stark verbesserte katalytische Eigenschaften, was zu einer deutlichen Zunahme der erzielten Molekulargewichte auf $M_n = 10\,400\text{ g mol}^{-1}$ (+24 %) sowie einer Abnahme der Dispersität auf 1.73 (-34 %) führte. Zwar konnte so eine Erhöhung der Kontrolle über die Reaktion, jedoch keine Evidenz für das Vorliegen eines positiven Dendrimeren-Effekts oder Kettenwachstums gefunden werden.

Die *Catalyst Transfer Polymerization* (CTP) gilt als die potenteste Methode im Feld der Kreuzkupplungs-Polymerisationen, weswegen ihre Weiterentwicklung und Kombination mit dem immensen Potential der Mikrowellenerwärmung besonders erstrebenswert war. Durch den Einsatz des PEPPSI-*iPr*TM NHC-Katalysators konnte nicht nur erstmalig eine CTP in der μW -SPC durchgeführt werden, sondern mit einem Molekulargewicht von $M_{n,rel(PS)} = 100\,000\text{ g mol}^{-1}$ eine neue Bestmarke für Molekulargewichte von PPP gesetzt werden. Vorherige Molekulargewichts-Maximalwerte von $M_{n,rel(PS)} = 22\,000\text{ g mol}^{-1}$ (CTP)⁶⁷ bzw. $M_{n,rel(PS)} = 53\,900\text{ g mol}^{-1}$ (AA/BB)¹³⁷, bei denen iodierter Monomere verwendet wurden, konnten somit trotz der Verwendung des weniger reaktiven bromierten Monomers drastisch übertroffen werden. Das absolute Molekulargewicht des Polymers konnte mittels Gelpermeationschromatographie mit kombiniertem Mehrwinkel-Lichtstreudetektor (SEC-MALLS) zu $M_{n,abs} = 47\,000\text{ g mol}^{-1}$ bestimmt werden, was einem Polymerisationsgrad von $P_n = 171$ Wiederholungseinheiten entspricht. Anhand von MALDI-TOF Massenspektrometrie konnte zudem eine unbeschriebene Abbruchsreaktion nachgewiesen werden. Das Auftreten dieses charakteristischen Terminierungsmusters lieferte den eindeutigen Beweis für das Ablaufen der Reaktion nach einem unidirektionalen CTP-Kettenwachstums-Mechanismus. Durch die Entwicklung aktivierter Katalysatoren konnten weiterhin funktionelle 9-Anthracenylreste im Initiierungsschritt der μW -CTP an die Kettenenden des Polymers angebracht werden. Zukünftig eröffnet diese Art der gezielten Kettenenden-Funktionalisierung die Möglichkeit, Blockcopolymere mittels Kupplungs-Reaktionen herzustellen, Oberflächenmodifikationen durchzuführen oder die fluoreszierenden Polymere als selektive Marker einzusetzen. Besonders die Synthese von Blockcopolymeren ist im Sinne der Generierung von neuen Materialien für zukunftsreiche Anwendungen, wie organische Photovoltaik, von großem Interesse.

6. Experimenteller Teil

6.1. Allgemeine experimentelle Methoden

Verwendete Edukte und Reagenzien wurden von verschiedenen Herstellern (*Acros Organics*, *Sigma Aldrich*, *ABCR*, *TCI* u.v.m.) bezogen und, sei es nicht ausdrücklich erwähnt, ohne weitere Aufreinigung oder Trocknung eingesetzt. THF und Diethylether wurden zur Trocknung kurz vor ihrer Verwendung von Natrium/Benzophenon abdestilliert. Für die anionische Polymerisation oder die Verwendung unter *Glovebox*-Bedingungen wurden THF sowie *n*-Hexan in einem Vorratskolben durch Zugabe von *n*-BuLi mit 1,1-Diphenylethen als Indikator bis zum Erscheinen einer bleibenden roten Färbung austitriert. Nach mehrmaligem Entgasen wurde das Lösungsmittel durch *Cryo*-Transfer in eine ausgeheizte Ampulle überkondensiert. Zum zusätzlichen Entgasen von Lösungsmittel wurde die „freeze-pump-thaw“-Methode eingesetzt. Hochsiedende Lösungsmittel wurden zum Entgasen unter Hochvakuum gerührt. Als Schutzgas wurde Argon oder Stickstoff der Qualität 5.0 eingesetzt. Arbeiten unter Schutzgas wurden nach Standard-Schlenk-Technik oder in einer *Glovebox* der Firma *MBraun Unilab-System* durchgeführt. Zur qualitativen Dünnschichtchromatographie wurden mit neutralem Aluminiumoxid 60 F₂₅₄(Typ E) beschichtete DC Aluminiumfolien mit einer Schichtdicke von 0.20 mm des Herstellers *Merck* verwendet. UV-aktive Substanzen wurden unter einer UV-Lampe (254/366 nm) detektiert. Für die *Flash*-Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 des Herstellers *Roth* der Korngröße 20-45 µm eingesetzt. Zur Auftrennung wurde ein Druck von 2 - 3.0 bar angelegt. Die Konditionierung des Kieselgels erfolgte vor der Nutzung durch Spülen mit Methanol, Essigsäureethylester und *n*-Hexan. In der Literatur nicht beschriebene Substanzen werden mit einem * markiert.

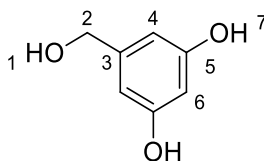
Für alle Mikrowellen-Polymerisationsreaktionen wurde eine Mikrowelle der *ETHOS Plus*-Serie, ein *MPR-600/12S*-Rotor und ein mit einem faseroptischen Wärmesensor *ATC-FOP* ausgestattetes Reaktionsgefäß (PTFE) der Firma *MLS* verwendet. Die Leistung wurde auf maximal 1000 W eingestellt, während die Mikrowelle die abgegebene Leistung anhand von *live*-Temperaturmessungen steuerte, um die gewünschte Temperatur aufrechtzuerhalten. Kernresonanzspektren (NMR) wurden an den Geräten *DRX 300* und *DRX 500* des Herstellers *Bruker* aufgenommen. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm *MestReNova*, Version 10.0.2-15465 der Firma *Mestrelab Research S.L.* verwendet. Verwendetes Lösungsmittel sowie Messtemperatur sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben. Zur internen Kalibrierung der Spektren wurde das Restprotonensignal der verwendeten deuterierten Lösungsmittel herangezogen. Zur Gelpermeationschromatographie-Analyse (GPC) kam ein GPC/SEC System des Herstellers *Agilent Technologies* mit einer *1260 IsoPump – G1310B* – Pumpe, einem *1260 VW – G1314F* –

Detektor (254 nm), einem *1260 RI – G1362A* – Detektor (30 °C) sowie einem Säulensatz (SVD 1.000, SVD 100.000 und SVD 1.000.000) und einer Polystyrol-Standard Kalibration der Firma *PSS* zum Einsatz. Die Probenkonzentration wurde zwischen 0.1 – 1.0 mg/mL eingestellt und die Messung bei einer Flussrate von 1 mL/min unter Verwendung des Eluenten THF oder DMF/LiBr durchgeführt. Die Detektion der Proben erfolgte sowohl über einen VW- als auch einen RI-Detektor. Zur Aufzeichnung und Auswertung der Daten wurde die *PSS WinGPC UniChrom 8.2* Software verwendet. Für die MALDI-TOF Spektrometrie kam ein *Autoflex speed TOF/TOF* Spektrometer des Herstellers *Bruker Daltonic* mit einem 2 kHz Laser zum Einsatz. PPP Proben wurden in einer DCTB-Matrix mit einem Natriumsalz-Zusatz, Polystyrol-Proben in einer Dithranol-Matrix mit einem Silbersalz-Zusatz gemessen. Für die Messung von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kam ein *EM10* Elektronenmikroskop des Herstellers *Zeiss* (60 kV) mit einer CCD Kamera der Firma *TRS/Tröndle* zum Einsatz. Für die Messung von *scanning* Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) Aufnahmen wurde ein *JEOL JEM-2100F* Mikroskop mit einem *JEOL single tilt* Probenhalter und einer Feldemissionsquelle mit einer nominalen Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet. Die Daten der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wurden mit einem *Oxford X-Max80 TEM Si-drift* Detektor des Herstellers *Oxford Instruments GmbH* aufgenommen. Für die Messung von Dynamischer Lichtstreuung (DLS) wurde ein *Zetasizer ZS90* des Herstellers *Malvern Instruments* eingesetzt.

6.2. Synthese phosphinierter Poly(arylether)-Dendrimere

6.2.1. Synthese von 3,5-Dihydroxybenzoesäure 7

Exp.Nr.: JvI-017

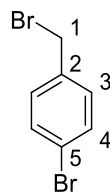


In Anlehnung an die Literatur¹³⁸ werden in einem 1 L 3-Halskolben 23.50 g (152.48 mmol, 1.00 Äq.) 3,5-Dihydroxybenzoesäure 7 in 250 mL absolutiertem THF gelöst. Über einen Tropftrichter werden 500 mL (500 mmol, 3.30 Äq.) einer 1 M $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lsg. über 1 h zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt und anschließend mit 2 M HCl gequentscht. Zu der abgetrennten organischen Phase wird Diethylether hinzugegeben bis ein farbloser Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es werden 100 mL Chloroform hinzugegeben und die Suspension zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird in der Siedehitze solange Methanol zugegeben, bis der Feststoff vollständig gelöst ist. Die violette Lösung wird von einem in geringer Menge entstehenden dunklen Bodensatz abdekantiert und bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Es werden 12.00 g (85.63 mmol, 56.00 %) 3,5-Dihydroxybenzylalkohol 3 als grauer Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 300 MHz, 300 K): δ = 9.07 (s, 2H, H_7), 6.17-6.16 (d, J = 2.19 Hz, 2H, H_4), 6.05-6.04 (t, J = 2.19 Hz, 1H, H_6), [5.00 (s, 1H, H_1) nicht beobachtet], 4.30 (s, 2H, H_2) ppm.

6.2.2. Synthese von 4-Brombenzylbromid **10**

Exp.Nr.: JvI-001

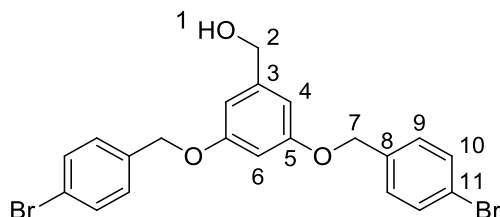


In Anlehnung an die Literatur¹³⁹ werden in einem 100 mL Rundkolben 2.50 g (14.62 mmol, 1.00 Äq.) 4-Bromtoluol **9**, 2.60 g (14.62 mmol, 1.00 Äq.) NBS sowie 0.24 g (1.46 mmol, 0.10 Äq.) AIBN in 22.5 mL Tetrachlormethan gelöst, über Nacht zum Rückfluss erhitzt und dabei mit Licht bestrahlt. Dem Reaktionsgemisch werden nach Abkühlen 22.5 mL Cyclohexan hinzugegeben, wobei nach kurzer Zeit ein Feststoff ausfällt, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Es werden 2.29 g (9.16 mmol, 63%) 4-Brombenzylbromid **10** als farblose, nadelförmige Kristalle erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.47 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H), 7.26 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H), 4.43 (s, 2H, H₁) ppm.

6.2.3. Synthese von OH-G₁-BnBr₂ 11

Exp.Nr.: JvI-016



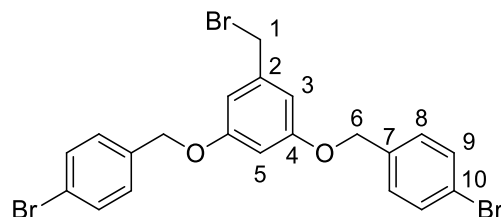
In Anlehnung an die Literatur¹²⁷ werden in einem 100 mL Schlenkkolben 1.28 g (9.13 mmol, 1.00 Äq.) 3,5-Dihydroxybenzylalkohol **3**, 3.91 g (22.83 mmol, 2.50 Äq.) 4-Brombenzylbromid **10**, 2.65 g (19.18 mmol, 2.10 Äq.) trockenes Kaliumcarbonat sowie 0.60 g (2.28 mmol, 0.25 Äq.) 18-Krone-6 im Argongegenstrom vorgelegt und in 18 mL trockenem Aceton gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 48 h zum Rückfluss erhitzt bis dünnschichtchromatographische Kontrolle keinen weiteren Umsatz erkennen lässt.

Das Reaktionsgemisch wird bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der zurückbleibende Feststoff in 50 mL Wasser sowie 50 mL DCM aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und zwei Mal mit Wasser sowie einmal mit gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit *Flash*-Säulenchromatographie mit DCM als mobiler Phase aufgereinigt. Es werden 2.37 g (4.96 mmol, 54%) von OH-G₁-BnBr₂ **11** als süßlich riechender farbloser Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁴⁰ überein.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.52-7.49 (d, J = 8.4 Hz, 4H, H₁₀), 7.30-7.27 (d, J = 8.2 Hz, 4H, H₉), 6.61-6.60 (d, J = 2.3 Hz, 2H, H₄), 6.48 (t, J = 2.3 Hz, 1H, H₆), 4.99 (s, 4H, H₇), 4.63 (s, 2H, H₂), 1.64 (s, 1H, H₁) ppm.

6.2.4. Synthese von Br-G₁-BnBr₂ 12

Exp.Nr.: JvI-025

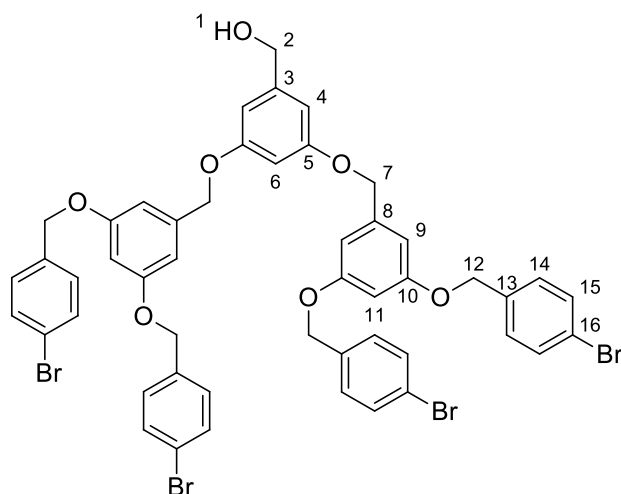


In Anlehnung an die Literatur¹²⁷ werden in einem 100 mL Schlenkkolben 3.50 g (7.32 mmol, 1.00 Äq.) OH-G₁-BnBr₂ 11 sowie 3.03 g (9.15 mmol, 1.25 Äq.) Tetrabrommethan vorgelegt, in 21 mL abs. THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden 2.40 g (9.15 mmol, 1.25 Äq.) Triphenylphosphin in 20 mL abs. THF gelöst und innerhalb von 15 min zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weiter bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach ca. 15 min eine Trübung der Lösung eintritt. Sobald durch dünnschichtchromatographische Kontrolle vollständiger Umsatz festgestellt wird, werden 10 mL Wasser sowie 40 mL DCM zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase zwei Mal mit DCM extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Diese werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach Aufreinigung durch *Flash*-Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 9:1) werden 3.71 g (6.31 mmol, 86 %) Br-G₁-BnBr₂ 12 als farbloser Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁴¹ überein.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.51 (d, J = 8.3, 4H, H₉), 7.28 (d, J = 8.2, 4H, H₈), 6.62 (d, J = 2.3, Hz, 3H, H₂), 6.48 (t, J = 2.1 Hz, 1H, H₅), 4.98 (s, 4H, H₆), 4.40 (s, 2H, H₁) ppm.

6.2.5. Synthese von OH-G₂-Br₄ 13

Exp.Nr.: JvI-027



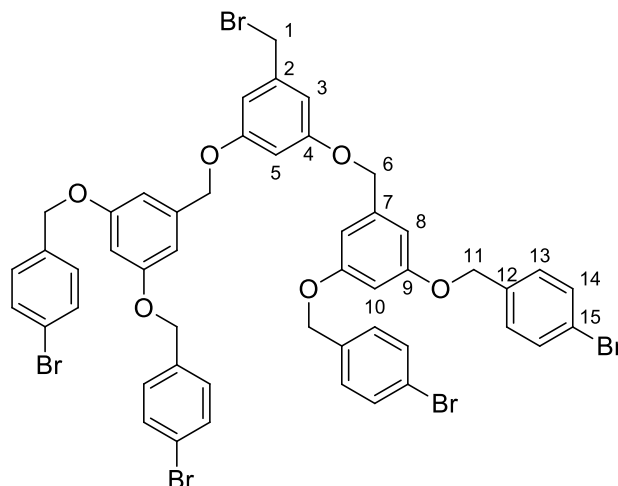
In Anlehnung an die Literatur¹²⁷ werden in einem 50 mL Schlenkkolben 0.40 g (2.85 mmol, 1.00 Äq.) 3,5-Dihydroxybenzylalkohol **3**, 3.53 g (5.99 mmol, 2.10 Äq.) Br-G₁-BnBr₂ **12**, 1.58 g (11.42 mmol, 4.00 Äq.) trockenes Kaliumcarbonat sowie 0.19 g (0.71 mmol, 0.25 Äq.) 18-Krone-6 im Argongegenstrom vorgelegt und in 10 mL trockenem Aceton gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 24 h zum Rückfluss erhitzt. Da dünnschichtchromatographische Kontrollen die Bildung des gewünschten Produkts, jedoch ebenso die einfach substituierte Vorstufe sowie nicht umgesetztes Benzylbromid zeigen, werden weitere 2.00 Äq. trockenes K₂CO₃ zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Nach 48 h lassen dünnschichtchromatographische Kontrollen vollständigen Umsatz erkennen.

Das Reaktionsgemisch wird bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der zurückbleibende Feststoff in 50 mL Wasser sowie 50 mL DCM aufgenommen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit DCM extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und zwei Mal mit Wasser sowie einmal mit gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird mit *Flash*-Säulenchromatographie mit einem Gemisch aus *n*-Hexan/Ethylacetat (4:3) als mobiler Phase aufgereinigt. Es werden 2.56 g (2.41 mmol, 85 %) OH-G₂-BnBr₄ **13** als süßlich riechender farbloser Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁴¹ überein.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.49 (d, *J* = 8.5 Hz, 8H, H₁₅), 7.30 – 7.25 (d, *J* = 8.5 Hz, 8H, H₁₄), 6.64 (d, *J* = 2.3 Hz, 4H, H₉), 6.59 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H, H₄), 6.50 (t, *J* = 2.3 Hz, 2H, H₁₁), 6.48 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H, H₆), 4.98 (s, 8H, H₁₂), 4.97 (s, 4H, H₇), 4.62 (s, 1H, H₂) ppm.

6.2.6. Synthese von Br-G₂-BnBr₄ 14

Exp.Nr.: JvI-037

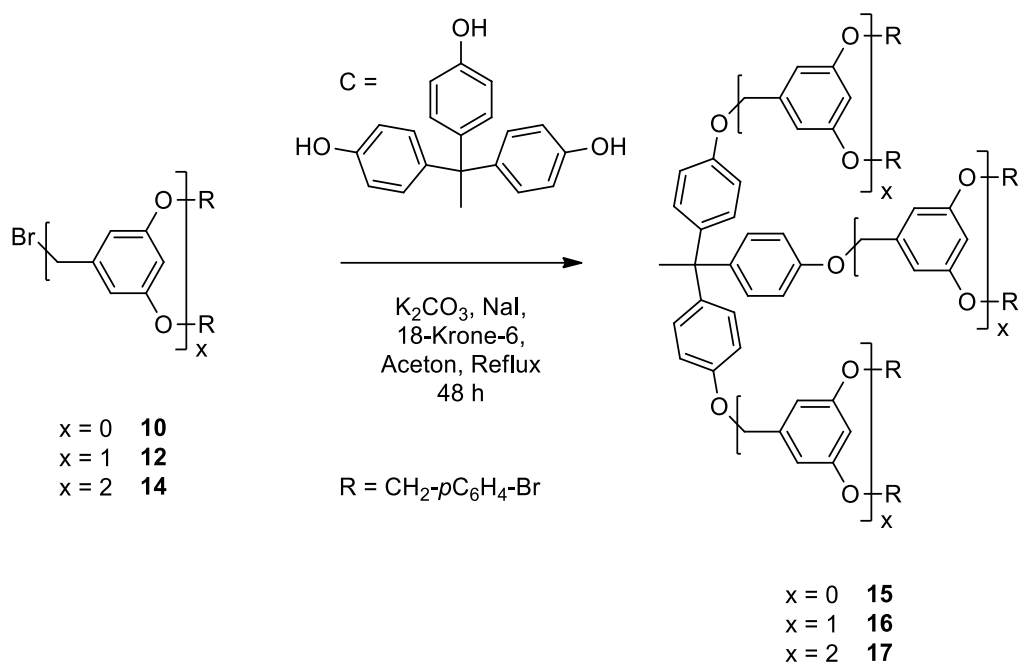


In Anlehnung an die Literatur¹²⁷ werden in einem 50 mL Schlenkkolben 2.56 g (2.41 mmol, 1.00 Äq.) OH-G₂-BnBr₄ **13** sowie 1.00 g (3.02 mmol, 1.25 Äq.) Tetrabrommethan vorgelegt, in 5 mL abs. THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Es werden 0.79 g (3.02 mmol, 1.25 Äq.) Triphenylphosphin in 9 mL abs. THF gelöst und innerhalb von 15 min zu dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weiter bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach ca. 15 min eine Trübung der Lösung eintritt. Sobald durch dünnschichtchromatographische Kontrollen ein vollständiger Umsatz festgestellt wird, werden 10 mL Wasser sowie 40 mL DCM zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase zwei Mal mit DCM extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Diese werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie (*n*-Hexan/Ethylacetat 9:1) werden 2.70 g (2.40 mmol, 99.6 %) Br-G₂-BnBr₄ **14** als farbloser Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁴¹ überein.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.49 (d, J = 8.4 Hz, 8H, H₁₄), 7.27 (d, J = 8H, H₁₃), 6.63 (d, J = 2.2 Hz, 4H, H₈), 6.61 (d, J = 2.2 Hz, 4H, H₃), 6.50 (t, J = 2.3 Hz, 2H, H₁₀), 6.47 (t, J = 2.2 Hz, 1H, H₅), 4.98 (s, 8H, H₁₁), 4.96 (s, 4H, H₆), 4.40 (s, 2H, H₁) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, 300 K): δ = 160.08, 140.01, 139.79, 139.44, 139.42, 131.89, 129.23, 122.11, 108.41, 107.90, 106.63, 102.42, 102.30, 101.90, 69.53, 46.43, 33.70, 29.87 ppm.

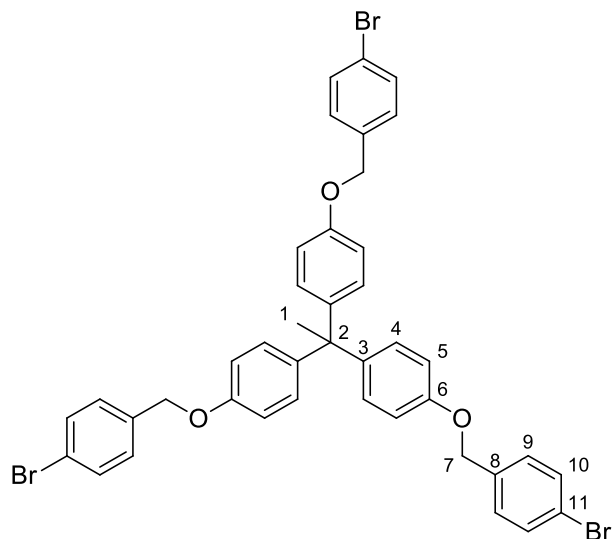
6.2.7. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von C-(G_x-(BnBr)₂^x)₃



In Anlehnung an die Literatur¹²⁷ werden in einem ausgeheizten und mit Argon geflutetem Schlenkkolben das entsprechende Benzylbromid (1.00 Äq.), THPE (0.33 Äq.), K₂CO₃ (2.00 Äq.), Natriumiodid (2.00 Äq.) sowie 18-Krone-6 (0.10 Äq.) vorgelegt und in trockenem Aceton gelöst (c(Br-G_x-(BnBr)₂^x) = 0.02 M). Das Reaktionsgemisch wird zum Rückfluss erhitzt bis kein weiterer Umsatz mittels Dünnschichtchromatographie ersichtlich ist. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (*n*-Hexan/Ethylacetat 8:1-SiO₂, *n*-Hexan/Dichlormethan 3:2-SiO₂, *n*-Hexan/Dichlormethan 1:3 Al₂O₃-basisch).

6.2.8. Charakterisierung von C-G₀-BnBr₃ 15

Exp.Nr.: JvI-FB-9-3

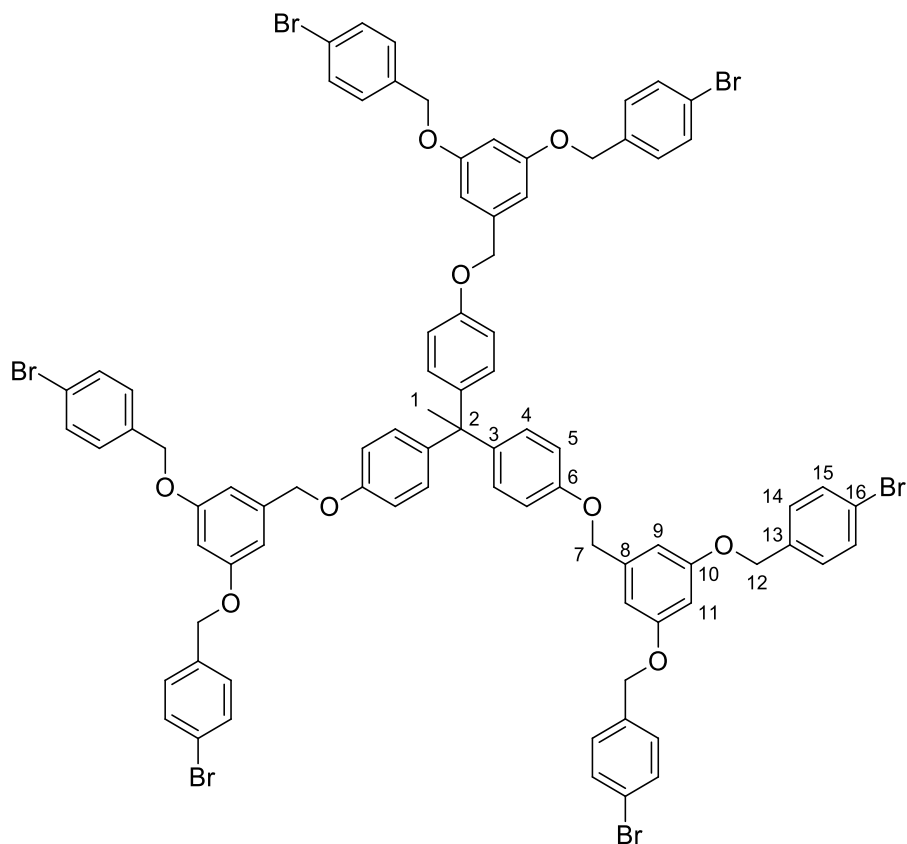


¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.54 - 7.47 (d, 6H, H₁₀), 7.33 - 7.27 (d, 6H, H₉), 7.02 - 6.95 (d, 6H, H_{4/5}), 6.87 - 6.80 (d, 6H, H_{4/5}), 4.98 (s, 6H, H₇), 2.10 (s, 3H, H₁) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁴² überein.

6.2.9. Charakterisierung von C-G₁-BnBr₆ 16*

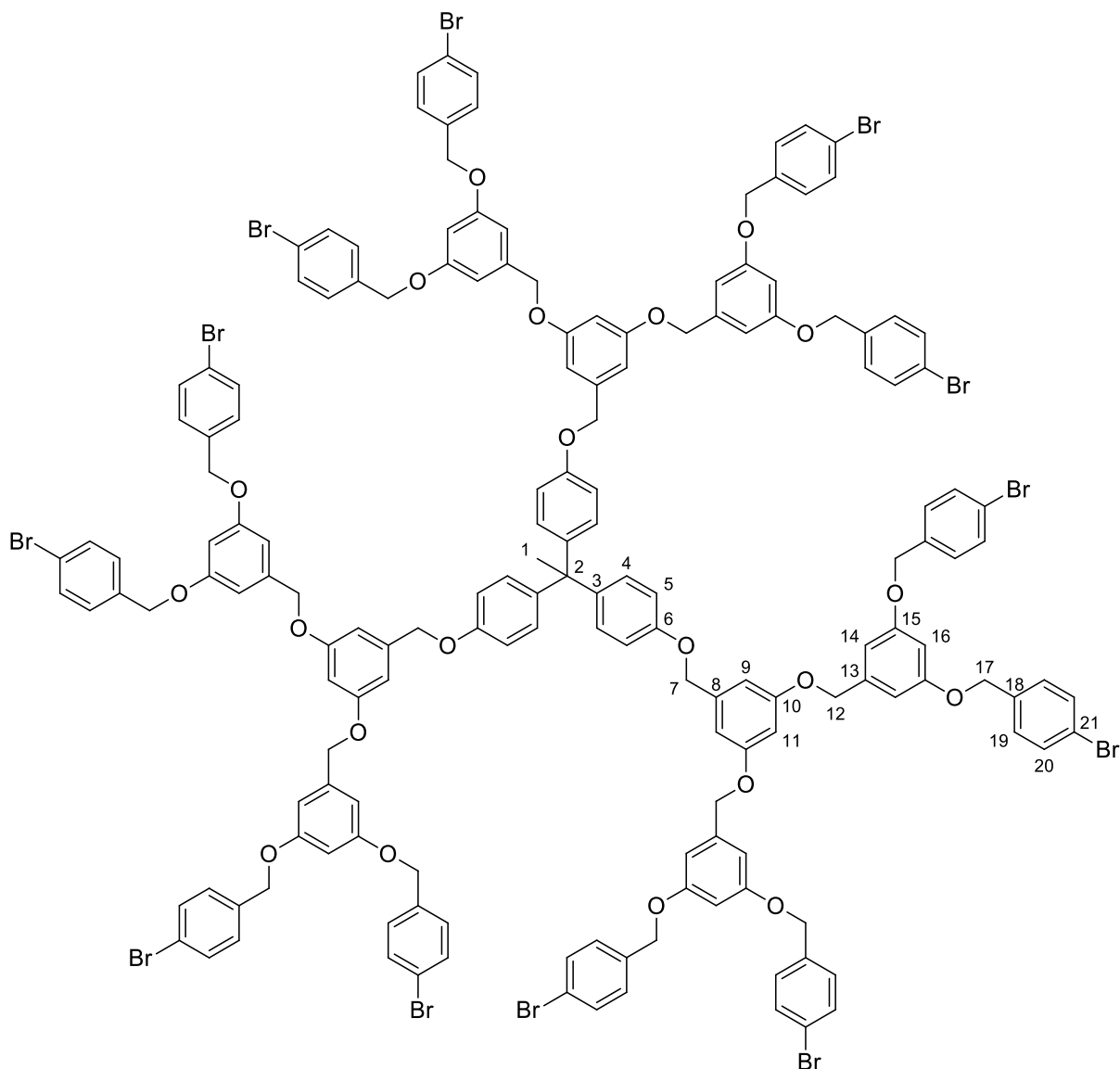
Exp.Nr.: JvI-46



¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.53 – 7.45 (d, J = 8.4 Hz, 12H, H₁₅), 7.31 – 7.23 (d, J = 8.3 Hz, 12H, H₁₄), 7.03 – 6.95 (d, J = 8.9 Hz, 6H, H_{4/5}), 6.87 – 6.78 (d, J = 8.9 Hz, 6H, H_{4/5}), 6.65 (d, J = 2.3 Hz, 6H, H₉), 6.50 (t, J = 2.3 Hz, 3H, H₁₁), 4.98 (s, 12H, H₁₂), 4.96 (s, 6H, H₇), 2.11 (s, 3H, H₁) ppm.

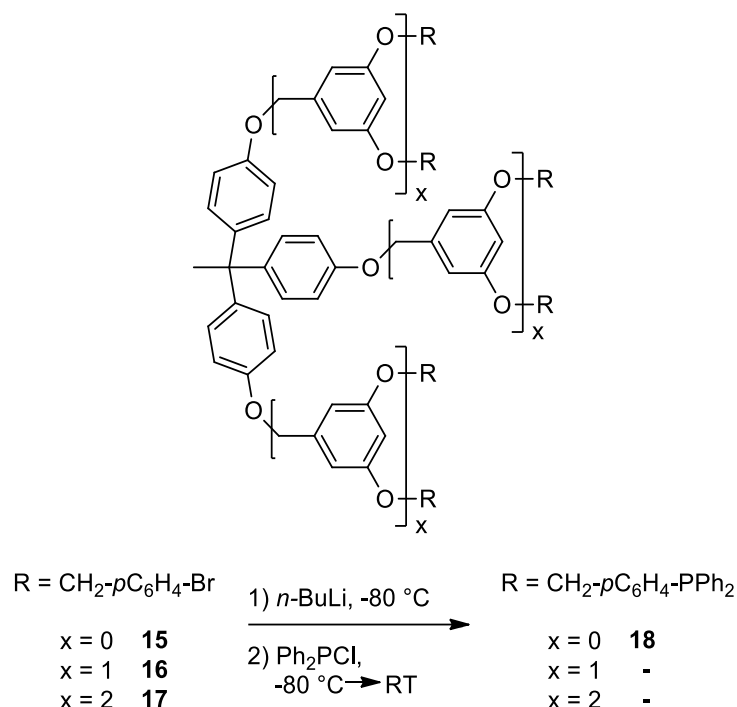
6.2.10.Charakterisierung von C-G₂-BnBr₁₂ 17*

Exp.Nr.: JvI-38



¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 24H, H₂₀), 7.16 (d, J = 9.0 Hz, 24H, H₁₉), 6.89 (d, J = 8.9 Hz, 6H, H_{4/5}), 6.75 (d, J = 8.9 Hz, 6H, H_{4/5}), 6.57 (d, J = 2.2 Hz, 6H, H₁₄), 6.55 (d, J = 2.2 Hz, 12H, H₉), 6.41 (t, t, 9H, H_{11/16}), 4.87-4.85 (s, 42H, H_{7/12/17}), 2.00 (s, 3H, H₁) ppm.

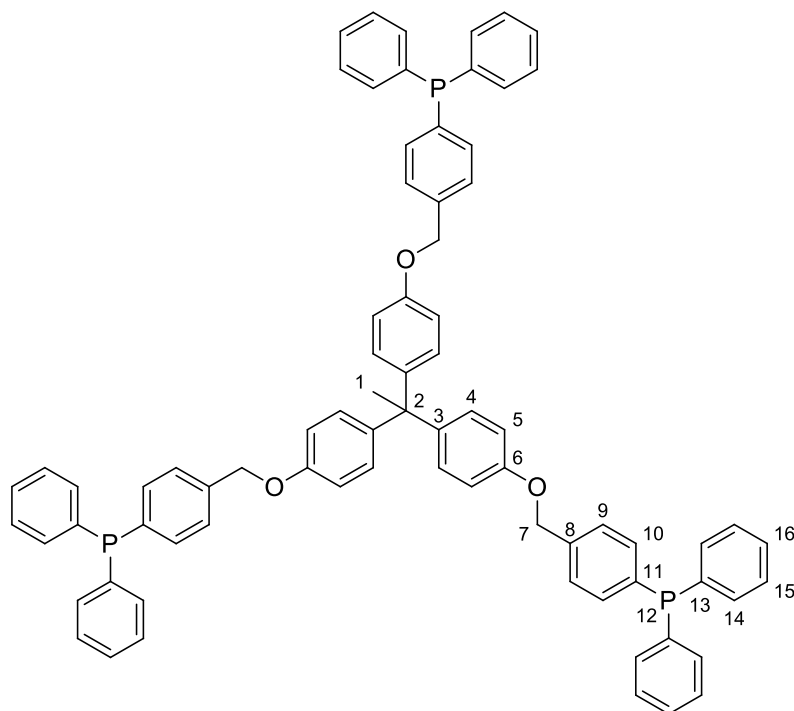
6.2.11. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von C-(G_x-(BnPPH₂)₂^x)₃



In einem ausgeheizten und mit Argon geflutetem Schlenkrohr wird 1.00 Äq. des jeweiligen Arylbromids vorgelegt, in absolutiertem THF gelöst (c = 40 mg/mL) und die entstehende Lösung auf -80 °C gekühlt. Es werden 1.05 Äq. *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) pro Arylbromid im Molekül hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h bei -80 °C gerührt. Anschließend werden 1.00 Äq. Diphenylphosphinchlorid pro Arylbromid im Molekül hinzugegeben und das Reaktionsgemisch nochmals 1 h bei -80 °C gerührt. Nach Erwärmen werden die Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wird aufgrund der hohen Oxidationsempfindlichkeit in einer *Glovebox* unter N₂ gelagert.

Die Reaktion kann nur für das Dendrimer der 0. Generation erfolgreich durchgeführt werden, nicht jedoch für die Dendrimere 1. und 2. Generation. Die Charakterisierung des phosphinierten Arylether-Dendrimers 0. Generation ist im Folgenden angegeben.

6.2.12.Charakterisierung von C-G₀-(BnPPh₂)₃ 18



¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.42 - 7.19 (m, 36H, H_{9/10/14/15/16}), 7.03 - 6.82 (m, 12H, H_{4/5}), 5.03 (s, 6H, H₇), 2.12 (s, 3H, H₁) ppm.

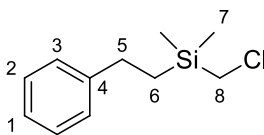
³¹P-NMR (CDCl₃, 121 MHz, 300 K): δ = -5.8 (s) ppm.

LRMS (ESI): m/z (%) = 1128.5 (M⁺, 100), 1129.5 (M+1, 80), 1130.5 (M+2, 36), 1131.4 (M+3, 10) u.

6.3. Synthese phosphinierter Poly(allyl)-Dendrimere

6.3.1. Synthese von Chloromethyl(dimethyl)(phenethyl)silan **57**

Exp.Nr.: JvI-64

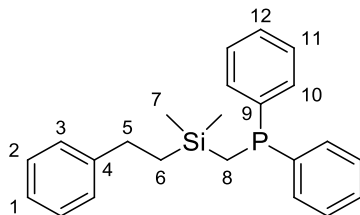


In einer *Glovebox* werden in einem Schraubdeckelglas 500 mg (4.80 mmol, 1.00 Äq.) Styrol **40** sowie 0.61 mL (5.04 mmol, 1.05 Äq.) Chloromethyl(dimethyl)silan in 20 mL abs. Diethylether gelöst. Bei der Zugabe von 0.55 mL (0.05 mmol, 0.01 Äq.) Karstedt Katalysator (2%ig in Xylol) färbt sich das Reaktionsgemisch unter Wärmeentwicklung umgehend zuerst orange, dann braun und schließlich gelb. Das Reaktionsgemisch wird durch Silika filtriert, um den Katalysator abzutrennen und das überschüssige Silan sowie das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 1.01 g (4.75 mmol, 99 %) Chloromethyl(dimethyl)(phenethyl)silan **57** als farblose Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K): δ = 7.20 – 6.98 (m, 5H, H_{1/2/3}), 2.63 (s, 2H, H₈), 2.55 (m, 2H, H₅), 0.91 (m, 2H, H₆), 0.00 (s, 6H, H₇) ppm.

6.3.2. Synthese von Diphenylphosphinomethyl(dimethyl)(phenethyl)silan **58***

Exp.Nr.: JvI-65



In einer *Glovebox* werden in einer ausgeheizten Ampulle 50 mg (0.23 mmol, 1.00 Äq.) Chloromethyl(dimethyl)(phenethyl)silan **57** in 0.5 mL abs. THF gelöst und 0.47 mL (0.23 mmol, 1.00 Äq.) KPPH₂-Lsg. (0.5 M) hinzugefügt. Das Lösungsmittel wird nach der Reaktion im Hochvakuum entfernt wonach 0.085 g (0.23 mmol, 99 %) Diphenylphosphinomethyl(dimethyl)(phenethyl)silan **58** erhalten werden.

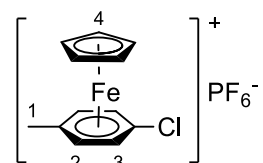
¹H-NMR (THF-d₈, 500 MHz, 300 K): δ = 7.42 (m, 4H, H_{10/10'}), 7.23 – 7.04 (m, 11H, H_{11/11'/12/12'/1/2/3}), 2.56 (m, 2H, H₅), 1.37 (s, 2H, H₈), 0.82 (m, 2H, H₆), -0.12 (s, 6H, H₇) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, THF-d₈): δ = 145.84, 142.74, 142.61, 135.17, 133.44, 133.28, 129.02, 128.98, 128.93, 128.89, 128.52, 126.16, 30.63, 19.23, 19.20, 13.96, 13.71, 11.14, -1.80, -1.84 ppm.

³¹P-NMR (202 MHz, ¹H-nodect., THF-d₈): δ = -21.64 (t) ppm.

6.3.3. Synthese von (η^6 -4-Chlortolyl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat **29**

Exp.Nr.: JvI-40

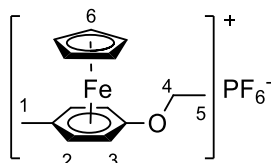


In Anlehnung an die Literatur⁹⁸ werden in einem 250 mL Rundkolben 20 g (107.50 mmol, 1.00 Äq.) Ferrocen, 2.90 g (107.50 mmol, 1.00 Äq.) Aluminiumpulver, 28.67 g (215.01 mmol, 2.00 Äq.) Aluminiumchlorid sowie 66.67 mL (563.53 mmol, 5.24 Äq.) 4-Chlortoluol **28** vorgelegt und 1 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 1.94 g (107.50 mmol, 1.00 Äq.) Wasser hinzugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs auf 0 °C werden langsam 150 mL Wasser zum Quenchen der Reaktion hinzugegeben. Die wässrige Phase wird durch Celite gefiltert und anschließend drei Mal mit Diethylether gewaschen. Zur Fällung des Komplexes wird eine wässrige Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (35.05 g, 215.01 mmol, 2.00 Äq.) zur wässrigen Phase hinzugegeben. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Kristallisation aus Methanol werden 14.60 g (58.99 mmol, 54.9 %) (η^6 -4-Chlortolyl)(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat **29** als hellgrüner Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur⁹⁸ überein.

¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz, 300 K): δ = 6.78 (d, 2H, H_{2/3}), 6.53 (d, 2H, H_{2/3}), 5.29 (s, 5H, H₄), 2.53 (s, 3H, H₁) ppm.

6.3.4. Synthese von $(\eta^6\text{-4-Ethoxytolyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen(II)-hexafluorophosphat } \mathbf{30}$

Exp.Nr.: JvI-42

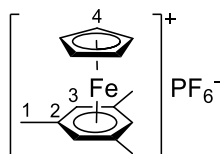


In Anlehnung an die Literatur^{98, 143} werden in einem 1 L Rundkolben 14.60 g (58.99 mmol, 54.9 %) $(\eta^6\text{-4-Chlortolyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-hexafluorophosphat } \mathbf{29}$, 48.91 g (353.91 mmol, 6.00 Äq.) trockenes K_2CO_3 sowie 500 mL Ethanol (getrocknet über K_2CO_3) vorgelegt und über Nacht zum Reflux erhitzt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit einer Ammoniumhexafluorophosphat-Lsg. (9.61 g, 58.99 mmol, 1.00 Äq.) behandelt. Das Gemisch wurde drei Mal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Die organische Phase wird im Anschluss eingengt und das Produkt durch Zugabe von Diethylether gefällt. Es werden 13.10 g (50.95 mmol, 86.4 %) $(\eta^6\text{-4-Ethoxytolyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen(II)-hexafluorophosphat } \mathbf{30}$ als gelber Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur⁹⁸ überein.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , 300 MHz, 300 K): $\delta = 6.28$ (s, 4H, $\text{H}_{2/3}$), 5.12 (s, 5H, H_6), 4.33 (q, 2H, H_4), 2.47 (s, 3H, H_1), 1.44 (s, 3H, H_5) ppm.

6.3.5. Synthese von (η^6 -Mesityl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat **24**

Exp.Nr.: JvI-39

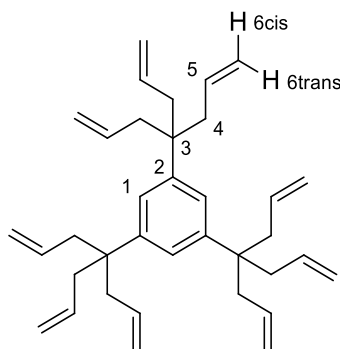


In Anlehnung an die Literatur^{98, 144} werden in einem 250 mL Rundkolben 6 g (32.2 mmol, 1.00 Äq.) Ferrocen, 0.87 g (32.25 mmol, 1.00 Äq.) Aluminiumpulver, 17.20 g (129.00 mmol, 4.00 Äq.) Aluminiumchlorid, 14.62 g (121.67 mmol, 3.77 Äq.) Mesitylen **23** sowie 88 mL Cyclohexan vorgelegt und 1 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 0.58 g (32.25 mmol, 1.00 Äq.) Wasser hinzugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs auf 0 °C werden langsam 150 mL Wasser zum Quenchen der Reaktion hinzugegeben. Die wässrige Phase wird durch Celite gefiltert und anschließend drei Mal mit Diethylether gewaschen. Zur Fällung des Komplexes wird eine wässrige Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (10.51 g, 64.50 mmol, 2.00 Äq.) zur wässrigen Phase hinzugegeben. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden 5.27 g (13.65 mmol, 42 %) (η^6 -Mesityl)(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat **24** als gelbgrüner Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁴⁴ überein.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 6.25 (s, 3H, H₃), 5.04 (s, 5H, H₄), 2.50 (s, 9H, H₁) ppm.

6.3.6. Synthese von Nona(allyl)mesitylen **22**

Exp.Nr.: JvI-41, JvI-43



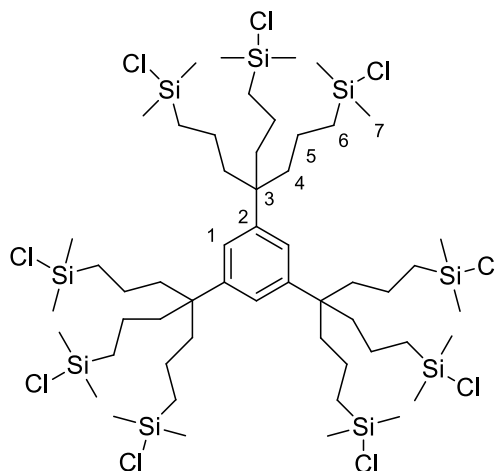
In Anlehnung an die Literatur^{98, 145} werden in einem mit Argon gefluteten 250 mL Schlenkkolben 5.27 g (13.65 mmol, 1.00 Äq.) (η^6 -Mesityl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat **24** sowie 34.47 g (614.24 mmol, 45.00 Äq.) KOH vorgelegt. Eine Lösung aus 74.32 g (614.24 mmol, 45.00 Äq.) Allylbromid in 82 mL absolutiertem THF wird unter Rühren hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch 72 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird bei vermindertem Druck bei RT zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wird über Celite filtriert und anschließend mit einer wässrigen Lösung aus 2.23 g (13.64 mmol, 1.00 Äq.) Ammoniumhexafluorophosphat gewaschen. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet und bei vermindertem Druck bei RT erneut zur Trockne eingeeengt. Zu dem Rückstand wird Pentan zugegeben und der entstehende Feststoff abfiltriert. Nach Trocknen im Vakuum werden 8.20 g (13.63 mmol, 99.8 %) (η^6 -Nona(allyl)mesityl)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat isoliert.

Der Feststoff wird zusammen mit 3.57 g (13.63 mmol, 1.00 Äq.) Triphenylphosphin in 50 mL absolutiertem Acetonitril gelöst, 12 h unter Argon gerührt und dabei mit einer Lampe bestrahlt ohne das Gemisch zu erhitzen. Das Gemisch wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingeeengt und der Rückstand drei Mal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden durch Al₂O₃ filtriert und anschließend mittels mehrfacher Aufreinigung über eine schnelle Fritte aufgereinigt. Es werden 4.30 g (8.94 g, 66 %) Nona(allyl)mesitylen **22** als farblose Flüssigkeit erhalten. Das Produkt wird bei -20 °C in einer *Glovebox* gelagert. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur⁹⁸ überein.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.05 (s, 3H, H₁), 5.62-5.48 (m, 9 H, H₅), 5.04-4.99 (td, 9H, H_{6trans}), 4.97 (d, 9H, H_{6cis}), 2.45 (d, 18H, H₄) ppm.

6.3.7. Synthese von Nona(((chloro)dimethylsilyl)propyl)mesitylen **25**

Exp.Nr.: JvI-51

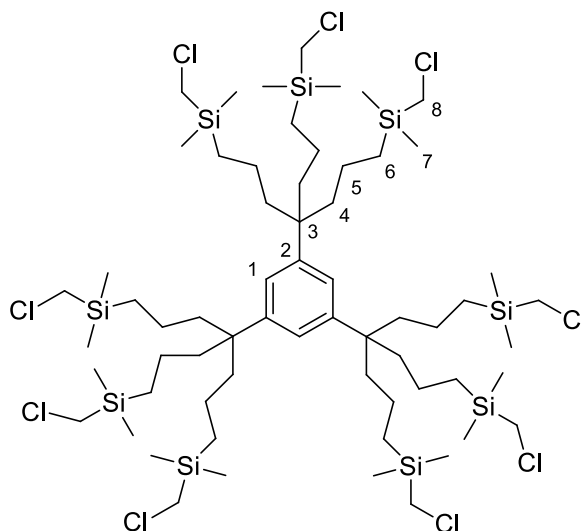


In einer *Glovebox* werden in einer ausgeheizten Ampulle 50 mg (0.10 mmol, 1.00 Äq.) Nona(allyl)mesitylen **22** in 2 mL abs. Diethylether gelöst. Es werden 0.012 mL (0.01 mmol, 0.01 Äq.) Karstedt Katalysator (2 %ig in Xylol) sowie 0.16 mL (1.40 mmol, 13.50 Äq.) Chloro(dimethyl)silan zum Alken hinzugegeben und die Lösung 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird durch Silika filtriert, um den Katalysator abzutrennen und das überschüssige Silan sowie das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Es werden 0.136 g (1.03 mmol, 99 %) Nona(((chloro)dimethylsilyl)propyl)mesitylen **25** als gelbes Öl erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁴⁶ überein.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.00 (s, 3H, H₁), 1.69 (m, 18H, H₄), 1.21 (m, 18H, H₅), 0.78 (t, 18H, H₆), 0.35 (s, 54H, H₇) ppm.

6.3.8. Synthese von Nona(((chloromethyl)dimethylsilyl)propyl)mesitylen **26**

Exp.Nr.: JvI-49



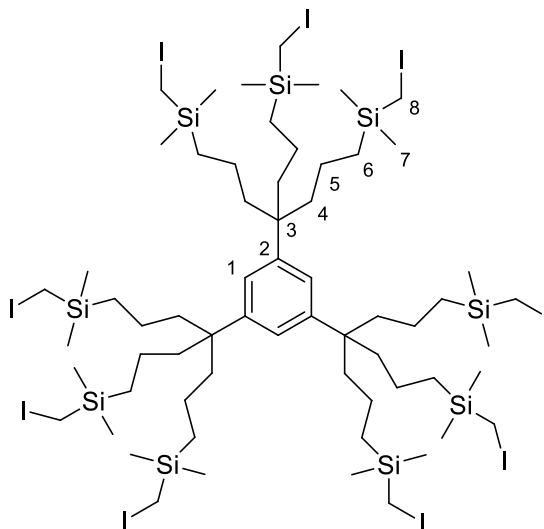
In Anlehnung an die Literatur⁹⁸ werden in einer ausgeheizten Ampulle in einer *Glovebox* 500 mg (1.04 mmol, 1.00 Äq.) Nona(allyl)mesitylen **22** in 20 mL abs. Diethylether gelöst. Es werden 0.119 mL (0.01 mmol, 0.01 Äq.) Karstedt Katalysator (2 %ig in Xylol) sowie 1.71 mL (14.04 mmol, 13.50 Äq.) Chloromethyl(dimethyl)silan zum Alken hinzugegeben und die Lösung 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird durch Silika filtriert, um den Katalysator abzutrennen und das überschüssige Silan sowie das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 1.50 g (1.03 mmol, 99 %) Nona(((chloromethyl)-dimethylsilyl)propyl)mesitylen **26** als gelbes Öl erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur⁹⁸ überein.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 6.97 (s, 3H, H₁), 2.73 (s, 18H, H₈), 1.63 (m, 18H, H₄), 1.10 (m, 18H, H₅), 0.60 (t, 18H, H₆), 0.07 (s, 54H, H₇) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K): δ = 145.94, 121.75, 66.06, 44.10, 42.15, 30.64, 17.95, 14.84, -4.13 ppm.

6.3.9. Synthese von Nona(((iodomethyl)dimethylsilyl)propyl)mesitylen **27**

Exp.Nr.: JvI-52

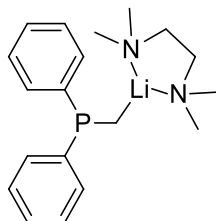


In Anlehnung an die Literatur⁹⁸ werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 50 mL Schlenkkolben 1.50 g (1.03 mmol, 1.00 Äq.) Nona(((chloromethyl)-dimethylsilyl)propyl)-mesitylen **26** sowie 2.78 g (18.51 mmol, 18.00 Äq.) NaI vorgelegt und in 25 mL Butanon gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 24 h zum Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und mit gesättigter Na₂S₂O₃-Lsg. gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es werden 2.30 g (1.01 mmol, 98 %) Nona(((iodomethyl)dimethylsilyl)propyl)mesitylen **27** erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur⁹⁸ überein.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 6.96 (s, 3H, H₁), 1.97 (s, 18H, H₈), 1.63 (m, 18H, H₄), 1.09 (m, 18H, H₅), 0.63 (t, 18H, H₆), 0.10 (s, 54H, H₇) ppm.

6.3.10.Synthese von Diphenylphosphinomethyl-Lithium*TMEDA 35

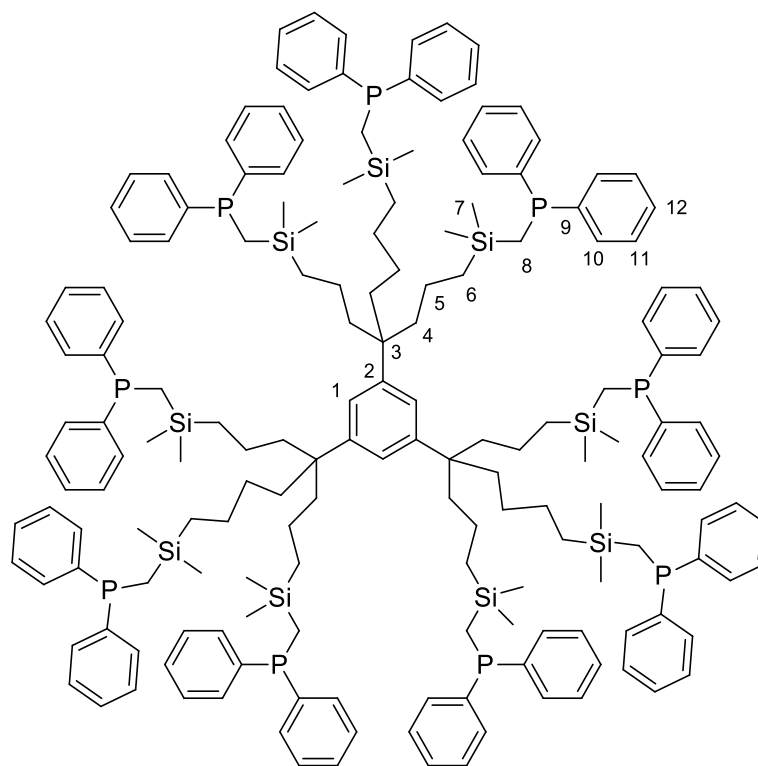
Exp.Nr.: JvI-55



In Anlehnung an die Literatur¹⁴⁷ werden in einem Schlenkrohr in einer *Glovebox* 8.60 mL (21.49 mmol, 1.00 Äq.) *n*-BuLi-Lsg. (2.5 M in Hexan) in 15 mL abs. Cyclohexan gelöst und unter Rühren 3.24 mL (21.49 mmol, 1.00 Äq.) TMEDA hinzugegeben. Anschließend werden 4.00 mL (21.49 mmol, 1.00 Äq.) Diphenylphosphinomethan **34** hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 20 min gerührt, wobei schlagartig ein gelber Feststoff ausfällt. Das Rühren wird beendet, wobei sich der Feststoff absetzt. Der Überstand wird vorsichtig mit einer Spritze abgenommen. Der Feststoff wird mehrfach mit abs. Cyclohexan gewaschen, bis der Überstand farblos ist. Der zurückbleibende Diphenylphosphinomethyl-Lithium*TMEDA Komplex **35** wird im Vakuum getrocknet und anschließend in abs. THF gelöst.

6.3.11.Synthese von Nona(((diphenylphosphinomethyl)dimethylsilyl)propyl)mesitylen 37*

Exp.Nr.: JvI-71



In einer *Glovebox* werden in einer ausgeheizten Ampulle 482 mg (0.33 mmol, 1.00 Äq.) Nona(((chloromethyl)dimethylsilyl)propyl)mesitylen **26** in 20 mL abs. THF gelöst und 2 mL (1.00 mmol, 3.00 Äq.) einer KPh_2 -Lsg. in THF (0.545 M) hinzutropft. Es wird eine Probe gezogen, der Umsatz an Chloromethyl-Gruppen mittels NMR bestimmt und daraus die reale Konzentration der KPh_2 -Lsg. berechnet. Anschließend werden weitere 3.46 mL (1.97 mmol, 6.00 Äq.) KPh_2 -Lsg. in THF hinzutropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird nach der Reaktion im Hochvakuum entfernt, wonach 0.89 g (0.32 mmol, 96 %) Nona(((diphenylphosphinomethyl)dimethylsilyl)propyl)mesitylen **37** erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 300 K, THF-d_8): δ = 7.55 – 7.06 (m, 90H, $\text{H}_{10/11/12}$), 6.97 (s, 3H, H_1). 1.60 (m, 18H, H_4), 1.31 (m, 18H, H_8), 1.11 (m, 18H, H_5), 0.45 (m, 18H, H_6), -0.19 (s, 54H, H_7) ppm.

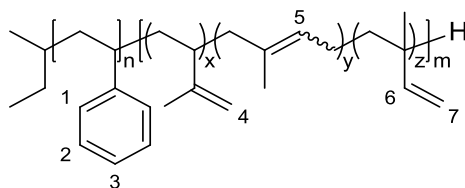
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, 300 K, THF-d_8): δ = 143.92, 139.93, 130.61, 126.57, 126.11, 119.69, 42.04, 40.27, 16.05, 15.44, 11.56, -4.02. ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, 300 K, ^1H -noded., THF-d_8): δ = -23.06 (s) ppm.

6.4. Synthese PS-*b*-PI-basierter Phosphinliganden

6.4.1. Synthese von PS-*b*-PI 43

Exp.Nr.: JvI-89



In Anlehnung an die Literatur¹³⁰ werden in einer *Glovebox* in einer ausgeheizten Ampulle 2.20 mL (19.20 mmol, 120 Äq.) Styrol **40** in 40 mL abs. THF gelöst und das Reaktionsgemisch auf -80 °C gekühlt. Die Polymerisation wird durch eine stoßartige Zugabe von 123 µL (0.16 mmol, 1.00 Äq.) *s*-BuLi (1.3 M in Hexan) initiiert. Nach 1 h wird eine Probe zur Molekulargewichtsbestimmung des PS-Segmentes entnommen und daraufhin 2.94 mL (29.35 mmol, 183 Äq.) Isopren **42** zur Polymerisation hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 2 h bei -80 °C gerührt. Die Polymerisation wird durch Zugabe von einem Tropfen Methanol terminiert und das Polymer in Methanol gefällt. Nach Filtrieren und Trocknen werden 4 g PS-*b*-PI **43** als farbloses Pulver erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹³⁰ überein.

¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.23 – 6.26 (m, 5H, H_{1/2/3}), 6.00 – 5.58 (m, 1H, H₆), 5.16 – 4.77 (m, 3H, H_{5/7}), 4.77 – 4.48 (m, 2H, H₄), 2.42 – 0.55 (m, *backbone*) ppm.

M_n (PS, GPC vs. PS-Standards): 12 500 g mol⁻¹

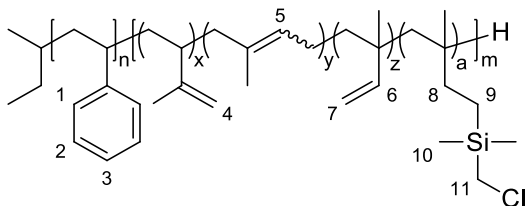
M_n (PI, NMR): 12 600 g mol⁻¹

x_i (1,2-PI): 33.6 %

P_n (1,2-PI): 62

6.4.2. Synthese von PS-*b*-PI-*g*-chloromethyl(dimethyl)silan 44*

Exp.Nr.: JvI-63



In Anlehnung an die Literatur¹³⁰ werden in einer *Glovebox* in eine ausgeheizten Ampulle 4.00 g (8.75 mmol bezogen auf 1,2-PI, 1.00 Äq.) PS-*b*-PI **43** in 20 mL abs. THF gelöst. Es werden 2.12 mL Chloromethyl(dimethyl)silan (17.50 mmol, 2.00 Äq.) sowie 1.00 mL (0.18 mmol, 0.01 Äq.) Karstedt Katalysator (2 %ig in Xylol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 14 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel sowie das überschüssige Silan werden im Hochvakuum entfernt, das Polymer erneut in THF gelöst und in Methanol gefällt. Es werden 4.00 g des Polymers PS-*b*-PI-*g*-chloromethyl(dimethyl)silan **44** erhalten.

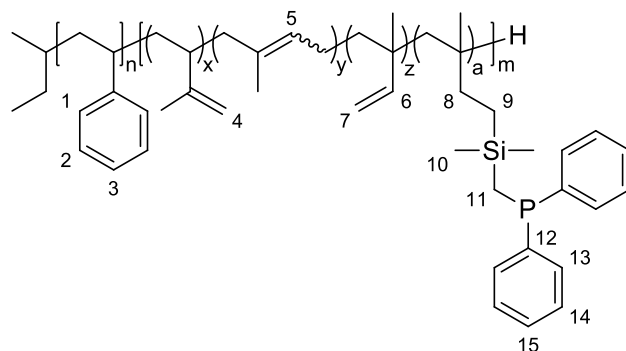
¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.23 – 6.26 (m, 5H, H_{1/2/3}), 6.06 - 5.53 (m, 1H, H₆), 5.18 – 4.46 (m, 5H, H_{4/5/7}), 2.76 (s, 2H, H₁₁), 2.35 – 0.89 (m, *backbone*), 0.80 (s, 2H, H₈), 0.45 (m, 2H, H₉), 0.10 (s, 6H, H₈) ppm.

Umsatz (1,2-PI): 63 %

P_n (PI-SiCH₂Cl): 39

6.4.3. Synthese von PS-*b*-PI-*g*-(diphenylphosphinomethyl)(dimethyl)silan 45*

Exp.Nr.: JvI-72



In einer *Glovebox* werden in einer ausgeheizten Ampulle 2 g (2.17 mmol bezogen auf PI-*g*-SiCH₂Cl, 1.00 Äq.) PS-*b*-PI-*g*-chloromethyl(dimethyl)silan **44** in 30 mL abs. THF gelöst und 3.7 mL (1.00 mmol, 3.00 Äq.) einer KPh₂-Lsg. in THF (0.545 M) hinzutropft. Es wird eine Probe gezogen, der Umsatz an Chloromethyl-Gruppen mittels NMR bestimmt und daraus die reale Konzentration der KPh₂-Lsg. berechnet. Anschließend werden weitere 3.46 mL (2.16 mmol, 1.00 Äq.) KPh₂-Lsg. (0.585 M) in THF hinzutropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird nach der Reaktion im Hochvakuum entfernt, wonach 2.73 g PS-*b*-PI-*g*-(diphenylphosphinomethyl)(dimethyl)silan **45** erhalten werden.

¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.45 – 7.10 (m, 10H, H_{13/14/15}), 7.10 – 6.15 (m, 5H, H_{1/2/3}), 5.97 - 5.47 (m, 1H, H₆), 5.15 – 4.30 (m, 5H, H_{4/5/7}), 2.30 – 0.80 (m, *backbone*), 0.80 (s, 2H, H₁₁), 0.23 (m, 2H, H₉) -0.22 (s, 6H, H₁₀) ppm.

¹³C-NMR (DEPT, 126 MHz, CDCl₃): δ = 132.83, 132.68, 128.55, 128.48, 128.43, 128.20, 127.90, 127.84, 127.67, 127.56, 125.88, 125.72, 111.38, 100.22, 44.17, 40.65, 40.55, 34.56, 34.25, 32.82, 29.95, 26.64, 23.83, 18.48, 13.60 (d, 11C, J (C-P) = 29.9 Hz), 9.88, 1.26, -1.91.

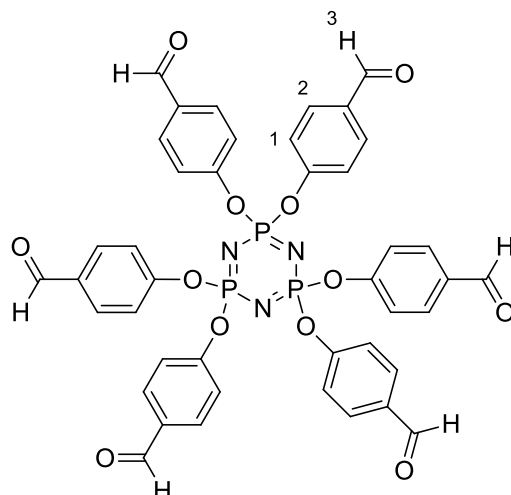
³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃): δ = -22.20 ppm.

Umsatz (PI-*g*-SiCH₂Cl): 100 %

P_n (PI-*g*-SiCH₂PPh₂): 39

6.4.4. Synthese von Hexa(*p*-benzaldehydoxy)cyclotriphosphazen 50

Exp.Nr.: JvI-78



In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 250 mL Dreihalskolben werden in Anlehnung an die Literatur¹⁴⁸ 21.08 g (172.58 mmol, 6.00 Äq.) *p*-Hydroxybenzaldehyd **49** in 100 mL abs. THF gelöst und 47.84 mL (345.16 mmol, 12.00 Äq.) abs. Triethylamin hinzugegeben. Zu dem Reaktionsgemisch wird eine Lösung aus 10.00 g (28.76 mmol, 1.00 Äq.) Hexachlorocyclotriphosphazen **48** in 33 mL abs. THF hinzugegeben und das Gemisch 16 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wird ausgefallenes Salz abfiltriert und das Filtrat anschließend am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedunstet. Der zurückbleibende Feststoff aus THF/MeOH kristallisiert. Es werden 20.09 g (23.32 mmol, 81 %) Hexa(*p*-benzaldehydoxy)cyclotriphosphazen **50** als farbloser Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁴⁹ überein.

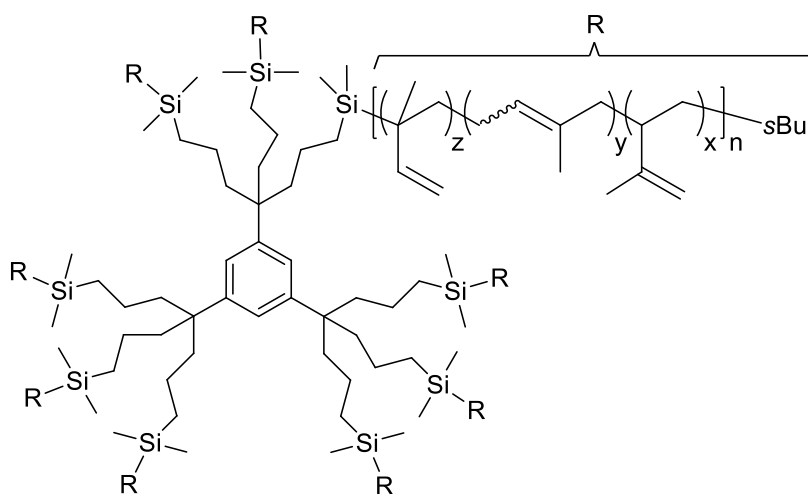
¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 9.94 (s, 6H, H₃), 7.74 (d, 12H, H₂), 7.15 (d, 12H, H₁) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 190.54, 154.74, 134.04, 131.60, 121.43 ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃): δ = 7.08 ppm.

6.4.5. Synthese von G₀-x-PI 47*

Exp.Nr.: JvI-IK-09-11

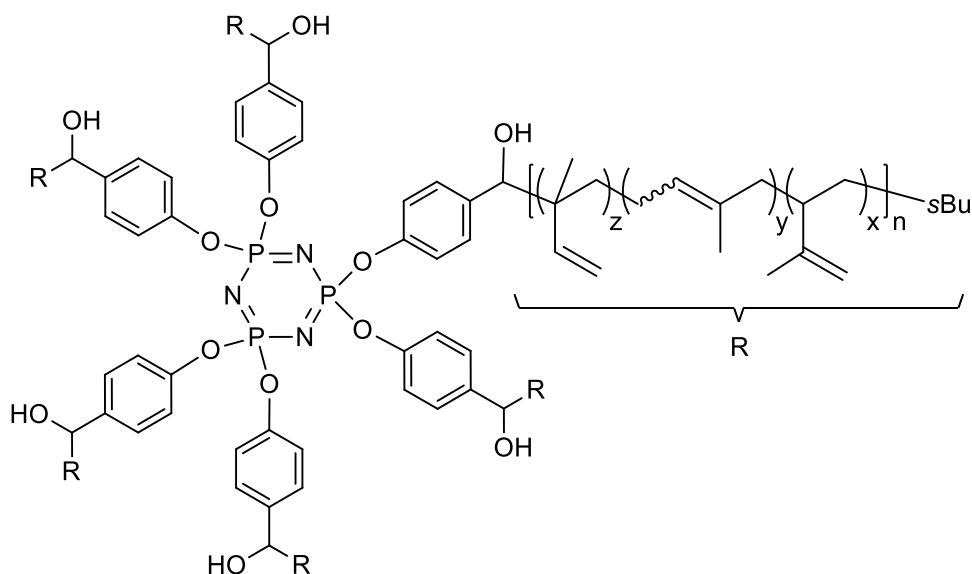


In einer *Glovebox* wird in einer ausgeheizten Ampulle Isopren **42** in 9 mL abs. THF gelöst. Die Polymerisation wird durch eine stoßartige Zugabe von *s*-BuLi (1.3 M in Hexan) initiiert und das Reaktionsgemisch für weitere 2 h gerührt. Anschließend werden 20 mg (0.015 mmol, 1.00 Äq.) G₀-SiCl₉ **25** zu den Isoprenyl Makroanionen hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Das Polymer wird in MeOH gefällt, abfiltriert und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

	G ₀ -3x-PI	G ₀ -6x-PI
<i>V</i> (Isopren) / μL	134	268
<i>V</i> (<i>s</i> -BuLi) / μL	35	70
<i>M_n</i> (PI) / g mol ⁻¹	2000	2000
<i>m</i> (G ₀ -SiCl ₉) / mg	20	20
Äq. (PI)	3	6

6.4.6. Synthese von Phos-Ald- x -PI 51*

Exp.Nr.: JvI-IK-21-23

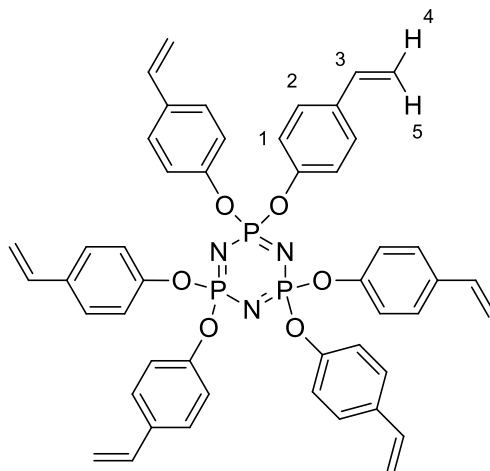


In einer *Glovebox* wird in einer ausgeheizten Ampulle Isopren **42** in 20 mL abs. THF gelöst. Die Polymerisation wird durch eine stoßartige Zugabe von *s*-BuLi (1.3 M in Hexan) initiiert und das Reaktionsgemisch für weitere 2 h gerührt. Anschließend werden 20 mg (0.02 mmol, 1.00 Äq.) Phos-Ald₆ **50** zu den Isoprenyl-Makroanionen hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Das Polymer wird in MeOH gefällt, abfiltriert und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

	Phos-Ald-4 x -PI	Phos-Ald-4 x -PI	Phos-Ald-4 x -PI
V (Isopren) / μL	279	349	419
V (<i>s</i> -BuLi) / μL	120	150	181
M_n (PI) / g mol^{-1}	2100	2100	2100
m ($\text{G}_0\text{-SiCl}_9$) / mg	20	20	20
Äq. (PI)	4	5	6

6.4.7. Synthese von Hexa(*p*-styryloxy)cyclotriphosphazen 53

Exp.Nr.: JvI-80



In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 1 L Schlenkkolben werden 11.23 g (27.78 mmol, 6.30 Äq.) Triphenyl(methyl)phosphoniumiodid **52** in 400 mL abs. THF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird auf -80 °C abgekühlt und 11.11 mL (27.78 mmol, 6.30 Äq.) *n*-BuLi (2.5 M in Hexan) hinzutropft, wobei eine Gelbfärbung auftritt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 1 h bei -80 °C und anschließend 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -40 °C werden 3.80 g (4.41 mmol, 1.00 Äq.) Hexa(*p*-benzaldehydoxy)cyclotriphosphazen **50** in 60 mL abs. THF zum Reaktionsgemisch hinzutropft, wobei sich ein farbloser Feststoff bildet. Nach vollständiger Zugabe des Aldehyds wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird durch eine Schicht Silika filtriert und mit trockenem THF nachgespült. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt und anschließend Flashsäulenchromatographisch (Cy:EE 1:1) aufgereinigt. Es werden 2.89 g (3.40 mmol, 77 %) Hexa(*p*-styryloxy)cyclotriphosphazen **53** als glänzender Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁵⁰ überein.

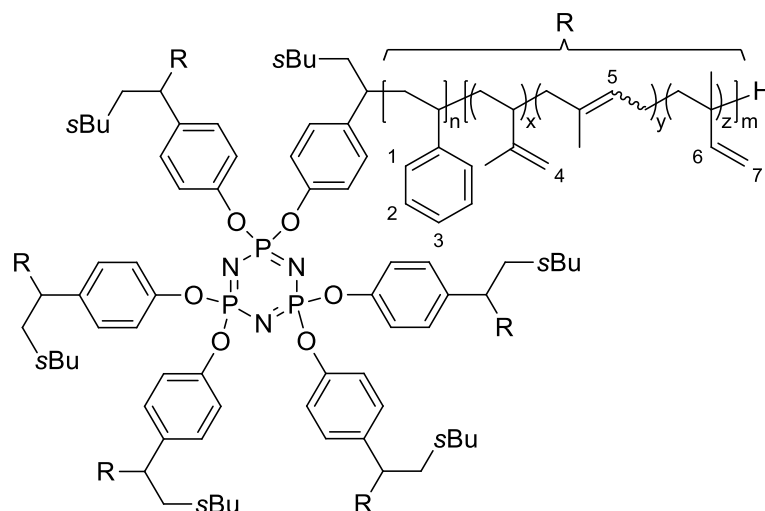
¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.17 (d, *J* = 8.6 Hz, 12H, H₂), 6.84 (d, *J* = 8.5 Hz, 12H, H₁), 6.66 (dd, *J* = 17.6, 10.9 Hz, 6H, H₃), 5.67 (d, *J* = 17.6 Hz, 6H, H₅), 5.24 (d, *J* = 11.0 Hz, 6H, H₄) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 150.27, 136.17, 134.69, 127.43, 121.33, 113.92, 1.25 ppm.

³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃): δ = 10.28 ppm.

6.4.8. Synthese von Phos-Vin₆-4*x*-PS-*b*-PI 54*

Exp.Nr.: JvI-95/97



In einer Ampulle werden 10.00 mg (11.77 μ mol, 1.00 Äq.) Hexa(*p*-styryloxy)cyclotriphosphazenen **53** in 40 mL THF gelöst und auf -80 °C abgekühlt. Unter kräftigem Schütteln werden 81 μ L (105.91 μ mol, 9.00 Äq.) *s*-BuLi (1.3 M in Hexan) und anschließend 40 μ L (0.26 mmol, 22.50 Äq.) TMEDA hinzugegeben und das Gemisch 2 h auf -20 °C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird erneut auf -80 °C gekühlt und Styrol **40** (0.706 g, 6.78 mmol, 576 Äq.) hinzugegeben. Nach 2 h werden 0.706 g (10.37 mmol, 881 Äq.) Isopren **42** hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei -20 °C aufbewahrt. Die Reaktion wird mit entgastem Methanol terminiert, in Methanol gefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C getrocknet. Es werden 1.36 g (96 wt%) Phos-Vin₆-4*x*-PS-*b*-PI **54** als farbloser Feststoff erhalten.

Durch inverses Fällern werden vernetzte Anteile der Probe ausgefällt und das erwünschte monomodale Produkt isoliert. Dazu werden 500 mg des Polymers in 30 mL THF gelöst und MeOH sehr langsam hinzuge tropft bis eine Trübung auftritt. Das ausgefallene Polymer wird mittels Zentrifugation bei 4000 U/min für 20 min abgetrennt und der Überstand in MeOH gefällt.

¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.22-6.32 (m, 5H, H_{1/2/3}), 5.73 (m, 1H, H₆), 5.19-4.48 (m, 5H, H_{4/5/7}), 2.4-0.58 (m, backbone) ppm.

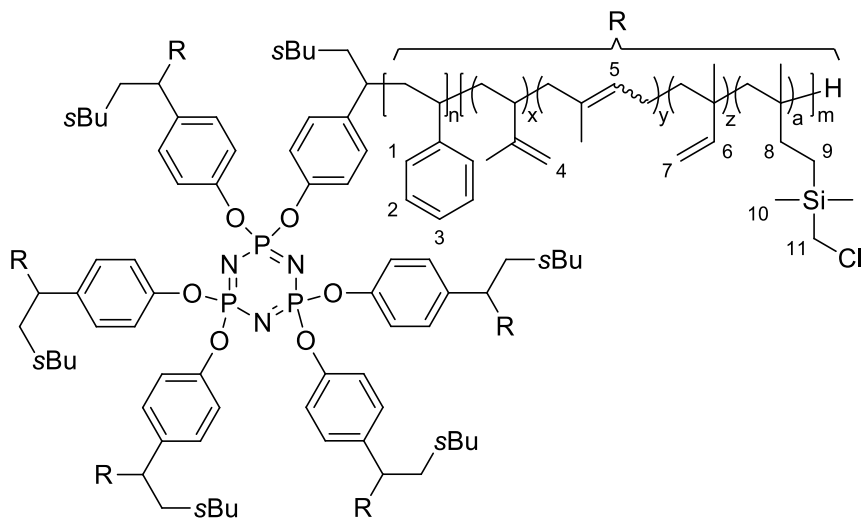
M_n (GPC) = 170000 g mol⁻¹

P_n (1,2-PI): 383

x_i (1,2-PI): 38 %

6.4.9. Synthese von Phos-Vin₆-4x-PS-*b*-PI-*g*-chloromethyl(dimethyl)silan 55*

Exp.Nr.: JvI-101



In einer *Glovebox* werden in einer ausgeheizten Ampulle 0.79 g (0.197 mmol bezogen auf 1,2-PI, 1.00 Äq.) Phos-Vin₆-4x-PS-*b*-PI **54** in 2 mL abs. THF gelöst. Es werden 47.85 μ L Chloromethyl(dimethyl)silan (0.394 mmol, 2.00 Äq.) sowie 22.46 μ L (1.97 μ mol, 0.01 Äq.) Karstedt Katalysator (2 %ig in Xylol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel sowie das überschüssige Lösungsmittel werden im Hochvakuum entfernt, das Polymer erneut in THF gelöst und in Methanol gefällt. Es werden 82.1 mg des Polymers **55** erhalten.

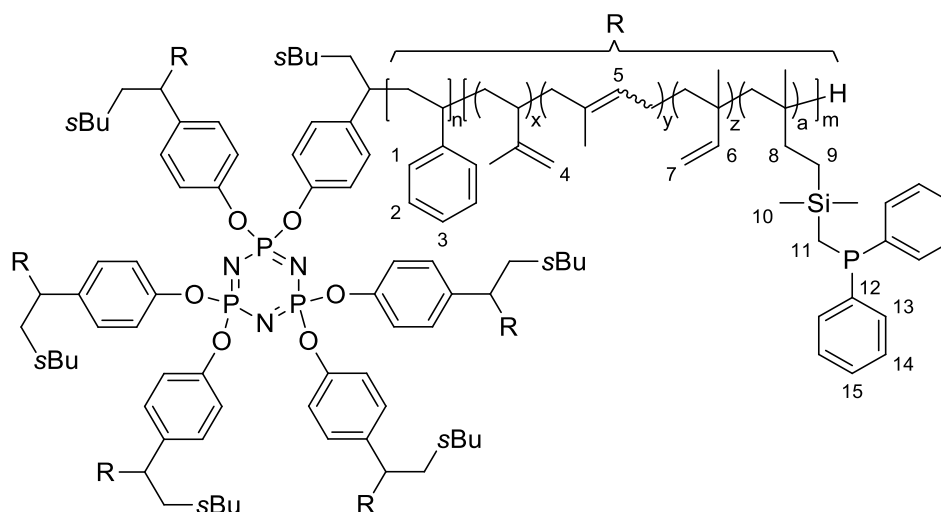
¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.23 – 6.26 (m, 5H, H_{1/2/3}), 5.80 (m, 1H, H₆), 5.18 – 4.51 (m, 5H, H_{4/5/7}), 2.77 (s, 2H, H₁₁), 2.24 – 0.89 (m, *backbone*), 0.82 (s, 2H, H₈), 0.49 (m, 2H, H₉) 0.09 (s, 6H, H₁₀) ppm.

Umsatz (1,2-PI): 64 %

P_n (PI-SiCH₂Cl): 245

6.4.10.Synthese von Phos-Vin₆-4x-PS-*b*-PI-*g*-Diphenylphosphinomethyl(dimethyl)silan **56***

Exp.Nr.: JvI-101a



In einer *Glovebox* werden in einer ausgeheizten Ampulle 82.1 g (0.103 mmol bezogen auf PI-*g*-SiCH₂Cl, 1.00 Äq.) Phos-Vin₆-4x-PS-*b*-PI-*g*-chloromethyl(dimethyl)silan **55** in 5 mL abs. THF gelöst und 0.21 mL (0.103 mmol, 1.00 Äq.) einer KPPH₂-Lsg. in THF (0.500 M) hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird nach der Reaktion im Hochvakuum entfernt, wonach Phos-Vin₆-4x-PS-*b*-PI-*g*-diphenylphosphinomethyl(dimethyl)silan **56** als brauner Feststoff erhalten wird.

¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.45 – 7.19 (m, 10H, H_{13/14/15}), 7.18 – 6.35 (m, 5H, H_{1/2/3}), 5.78 (m, 1H, H₆), 5.19 – 4.49 (m, 5H, H_{4/5/7}), 2.30 – 0.80 (m, *backbone*), 1.34 (s, 2H, H₁₁), 0.28 (m, 2H, H₉) -0.12 (s, 6H, H₁₀) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 141.71, 141.59, 134.65, 134.55, 134.45, 132.81, 132.66, 128.88, 128.52, 128.46, 128.41, 128.26, 128.18, 128.10, 127.92, 127.87, 127.81, 127.64, 127.53, 126.07, 125.85, 125.70, 111.35, 70.86, 68.19, 64.55, 40.98, 40.85, 40.70, 40.62, 40.55, 29.94, 26.78, 25.85, 13.73, 13.46, -1.91.

³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃): δ = -20.99 ppm.

Umsatz (PI-*g*-SiCH₂Cl): 100 %

P_n (PI-*g*-SiCH₂PPh₂): 245

6.4.11. JOB-Plots

Für die JOB-Plots der Liganden **37**, **45** und **58** werden in einer *Glovebox* 0.1 M Stammlösungen des jeweiligen Liganden und der Palladiumquelle $\text{Pd}_x(\text{dba})_y$ in CDCl_3 bzw. $\text{THF-}d_8$ hergestellt. Die beiden Stammlösungen werden in Molenbrüchen von 0 – 1 in luftdichten NMR-Röhrchen zusammengegeben und anschließend NMR-Spektroskopisch untersucht. Die Ansätze zur Herstellung der jeweiligen Lösungen sind im Folgenden angegeben.

Tabelle 6.1 Ansatz des JOB-Plots des Liganden **58**.

LöMi = CDCl_3	x(L)	$\text{Pd}(\text{dba})_2$	V(Stammlsg.) [μL]	m(Pd) [mg]	58 (L)	V(Stammlsg.) [μL]	m(L) [mg]	m(ges) [mg]	V(ges) [μL]
n [g/mol] c(Stammlsg) [mmol/mL] m [mg]		575 0,1 140,59			362,52 0,1 128,88				600
1	0,000	1	600	34,5	0	0	0,0	34,5	600
2	0,167	5	500	28,8	1	100	3,6	32,4	600
3	0,333	2	400	23,0	1	200	7,3	30,3	600
4	0,500	1	300	17,3	1	300	10,9	28,1	600
5	0,667	1	200	11,5	2	400	14,5	26,0	600
6	0,750	1	150	8,6	3	450	16,3	24,9	600
7	0,800	1	120	6,9	4	480	17,4	24,3	600
8	0,833	1	100	5,8	5	500	18,1	23,9	600
9	0,875	1	75	4,3	7	525	19,0	23,3	600
10	1,000	0	0	0,0	1	600	21,8	21,8	600
ges			2445	140,6		3555	128,9		
Ansatz			3000	172,5		8921	323,4		

Tabelle 6.2 Ansatz des JOB-Plots des Liganden **37**.

LöMi = $\text{THF-}d_8$	x(L)	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	V(Stammlsg.) [μL]	m(Pd) [mg]	37(L)	V(Stammlsg.) [μL]	m(L) [mg]	m(ges) [mg]	V(ges) [μL]
M [g/mol] Haptizität (η) M_{eff} [g/mol] c(Stammlsg) [mmol/mL] m [mg]		915,73 2 457,87 0,1 101,65			2806,09 9 311,79 0,1 80,4				600
1	0,000	1	-	-	0	-	-	-	-
2	0,167	5	500	22,9	1	100	3,1	26,0	600
3	0,250	3	450	20,6	1	150	4,7	25,3	600
4	0,333	2	400	18,3	1	200	6,2	24,6	600
5	0,500	1	300	13,7	1	300	9,4	23,1	600
6	0,667	1	200	9,2	2	400	12,5	21,6	600
7	0,750	1	150	6,9	3	450	14,0	20,9	600
8	0,800	1	120	5,5	4	480	15,0	20,5	600
9	0,833	1	100	4,6	5	500	15,6	20,2	600
10	1,000	0	-	-	1	-	-	-	-
ges			2220	101,6		2580	80,4		
Ansatz			2,4	109,89		2,8	87,30		

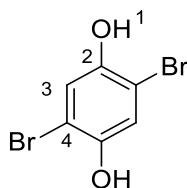
Tabelle 6.3 Ansatz des JOB-Plots des Liganden **45**.

LöMi = THF-d ₈	x(L)	Pd ₂ (dba) ₃	V(Stammlsg.) [μl]	m(Pd) [mg]	45 (L)	V(Stammlsg.) [μl]	m(L) [mg]	m(ges) [mg]	V(ges) [μL]
M [g/mol] Dentizität (η) M _{eff} [g/mol] c(Stammlsg) [mmol/mL] m [mg]		915,73 2 457,87 0,1 101,65			24134 27,15 888,91 0,1 229,34				600
1	0,000	1	-	-	0	-	-	-	-
2	0,167	5	500	22,9	1	100	8,9	31,8	600
3	0,250	3	450	20,6	1	150	13,3	33,9	600
4	0,333	2	400	18,3	1	200	17,8	36,1	600
5	0,500	1	300	13,7	1	300	26,7	40,4	600
6	0,667	1	200	9,2	2	400	35,6	44,7	600
7	0,750	1	150	6,9	3	450	40,0	46,9	600
8	0,800	1	120	5,5	4	480	42,7	48,2	600
9	0,833	1	100	4,6	5	500	44,4	49,0	600
10	1,000	0	-	-	1	-	-	-	-
ges			2220	101,6		2580	229,3		
Ansatz			2,4	0,110		2,8	0,250		

6.5. SUZUKI Polykondensation

6.5.1. Synthese von 2,5-Dibromhydrochinon 63

Exp.Nr.: JvI-012

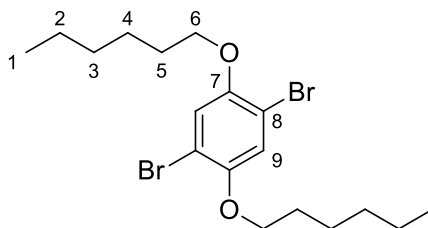


In Anlehnung an die Literatur¹⁵¹ werden in einem 250 mL Rundkolben 10.00 g (90.80 mmol, 1.00 Äq.) Hydrochinon **61** in 100 mL Eisessig gelöst und die Lösung auf 10 °C gekühlt. Es werden 28.96 g (9.3 mL, 181.60 mmol, 2.00 Äq.) Brom hinzugetropft und das Reaktionsgemisch 12 h gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wird gesättigte Natriumhydrogensulfit-Lsg. hinzugegeben, um überschüssiges Brom zu neutralisieren. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt und anschließend aus Eisessig umkristallisiert. Es werden 13.40 g (50.07 mmol, 55 %) 2,5-Dibromhydrochinon **59** als brauner Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, 300 K): δ = 9.19 (s, 2H, H₁), 6.99 (s, 2H, H₃) ppm.

6.5.2. Synthese von 2,5-Bishexyloxy-1,4-dibrombenzol **60**

Exp.Nr.: JvI-018

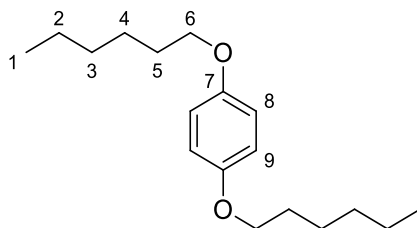


In Anlehnung an die Literatur¹⁵² werden in einem 100 mL Dreihalskolben 2.55 g 2,5-Dibromohydrochinon **59** (9.52 mmol, 1.00 Äq.), 5.26 g trockenes Kaliumcarbonat (38.09 mmol, 4.00 Äq.) sowie 3.02 g 1-Hexylbromid (20.00 mmol, 2.10 Äq.) vorgelegt, in 70 mL DMF gelöst und das entstehende Reaktionsgemisch für 72 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen werden 100 mL Wasser hinzugegeben und das Reaktionsgemisch drei Mal mit *n*-Hexan extrahiert. Die rötliche organische Phase wird bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Es werden 2.20 g (5.04 mmol, 53 %) 2,5-Bishexyloxy-1,4-dibrombenzol **60** in Form von farblosen Schuppen erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁵² überein.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.08 (2H, H₉), 3.94 (t, J = 6.5 Hz, 4H, H₆), 1.83-1.76 (m, 4H, H₅), 1.54-1.44 (m, 4H, H₄), 1.41-1.29 (m, 8H, H_{2/3}), 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 6H, H₁) ppm.

6.5.3. Synthese von 1,4-Dihexyloxybenzol **62**

Exp.Nr.: JvI-019



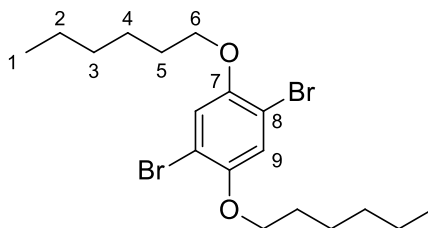
In Anlehnung an die Literatur¹⁵³ werden in einem 250 mL Dreihalskolben 10.00 g (90.82 mmol, 1.00 Äq.) Hydrochinon **61**, 26.68 mL (165.07 mmol, 2.10 Äq.) 1-Hexylbromid sowie 37.65 g (272.45 mmol, 3.00 Äq.) K₂CO₃ vorgelegt, in 100 mL trockenem DMF gelöst und das Reaktionsgemisch über Nacht auf 90 °C erhitzt.

Nach Abkühlen der Reaktionslösung werden Wasser sowie *n*-Hexan hinzugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende Feststoff aus Methanol umkristallisiert. Es werden 17.83 g (64.04 mmol, 71 %) 1,4-Dihexyloxybenzol **62** als weiße schuppenförmige Kristalle erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁵³ überein.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 6.82 (4H, H₈), 3.90 (t, 4H, H₆), 1.76 (m, 4H, H₅), 1.50-1.40 (m, 4H, H₄), 1.40-1.33 (m, 8H, H_{2/3}), 0.90 (t, 6H, H₁) ppm.

6.5.4. Synthese von 2,5-Bishexyloxy-1,4-dibrombenzol **60**

Exp.Nr.: JvI-020



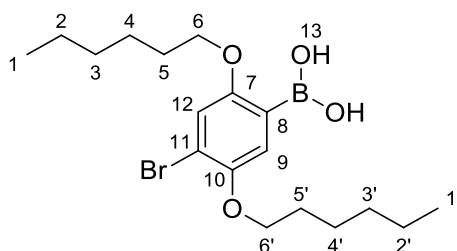
In Anlehnung an die Literatur¹⁵⁴ werden in einem 100 mL Rundkolben 17.83 g (64.04 mmol, 1.00 Äq.) 1,4-Dihexyloxybenzol **62** in 100 mL DCM gelöst und auf -5 °C gekühlt. Es werden 8.20 mL (58.36 mmol, 2.50 Äq.) Brom in 5 mL DCM hinzugetropft und das Reaktionsgemisch anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zu dem Reaktionsgemisch werden unter Eiskühlung 50 mL gesättigte NaHSO₃-Lsg. hinzugegeben und die Phasen anschließend getrennt. Die wässrige Phase wird einmal mit DCM extrahiert und die organischen Phasen vereinigt. Die organische Phase wird je einmal mit Wasser sowie gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen. Die organische Phase wird anschließend durch eine Fritte mit Kieselgel sowie einer Deckschicht MgSO₄ filtriert und das Filtrat bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Es werden 22.15 g (50.77 mmol, 79 %) 2,5-Bishexyloxy-1,4-dibrombenzol **60** in Form von farblosen Schuppen erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁵⁴ überein.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K): δ = 7.08 (2H, H₉), 3.95 (t, J = 6.5 Hz, 4H, H₆), 1.83-1.76 (m, 4H, H₅), 1.54-1.44 (m, 4H, H₄), 1.41-1.29 (m, 8H, H_{2/3}), 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 6H, H₁) ppm.

6.5.5. Synthese von 4-Brom-2,5-Dihexyloxyphenylboronsäure **59**

Exp.Nr.: JvI-032



In einem ausgeheizten und mit Argon geflutetem 1 L Schlenkkolben, werden 20.00 g 2,5-Bis-hexyloxy-1,4-dibrombenzol **60** (45.85 mmol, 1 Äq.) in 800 mL abs. THF gelöst. Nach Abkühlen auf -80 °C werden 30.08 mL *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 48.15 mmol, 1.05 Äq.) langsam über 10 min hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei -80 °C weitergerührt und anschließend Trimethylborat (22.43 g, 24.00 mL, 215.95 mmol, 4.71 Äq.) möglichst schnell hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird erneut 1 h bei -80 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt.

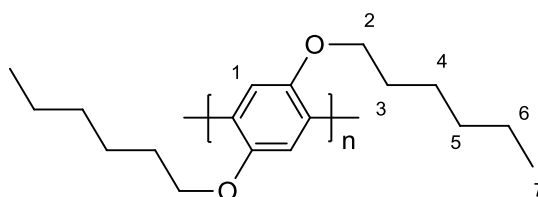
Das Reaktionsgemisch wird anschließend bei vermindertem Druck zur Trockne eingengt und der Rückstand in 600 mL *n*-Hexan aufgenommen. Zur Entschützung des Dimethylborats werden 200 mL Salzsäure (2 M) hinzugegeben und das Gemisch wiederholt kräftig im Scheidetrichter geschüttelt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt, welcher jedoch in der organischen Phase verweilt. Die wässrige Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und der Vorgang erneut mit 200 mL Salzsäure (2 M) wiederholt. Nach erneuter Phasentrennung wird die organische Phase bis zur Trockne unter vermindertem Druck eingengt und der Rückstand mindestens zwei Mal aus *n*-Hexan umkristallisiert, bis die gewünschte Reinheit mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Das Monomer **59** wird abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und anschließend unter Stickstoff in einer Glovebox aufbewahrt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur¹⁵⁵ überein.

¹H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.37 (s, 1H, H₉), 7.11 (s, 1H, H₁₂), 6.36 (s, 2H, H₁₃), 4.02 (t, J = 6.6, 2H, H_{6'}), 4.01 (t, J = 6.6, 2H, H₆), 1.81 (m, 4H, H₅), 1.55 – 1.40 (m, 4H, H₄), 1.35 (m, 8H, H_{2/3}), 0.91 (m, 6H, H₁) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 158.08, 150.09, 120.75, 118.54, 116.57, 116.45, 77.25, 77.00, 69.98, 69.38, 31.51, 31.41, 29.21, 29.17, 25.63, 25.60, 22.56, 22.48, 13.98, 13.91 ppm.

¹¹B-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 32.10 ppm.

6.5.6. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Poly(2,5-dihexyloxy-*para*-phenylen) mittels Mikrowellenstrahlung

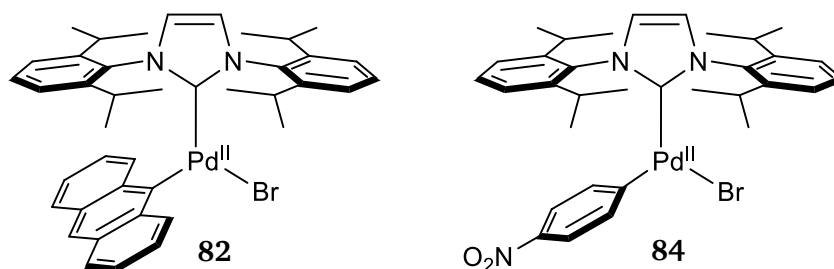


In einem PTFE-Reaktionsgefäß des Rotorsegments MPR-600/12S der Firma *MLS GmbH* werden in einer *Glovebox* 200 mg (0.499 mmol, 1.00 Äq.) des Monomers 4-Brom-2,5-Dihexyloxyphenylboronsäure **59**, die Base sowie der Katalysator bzw. eine Katalysatorstammlösung vorgelegt. Die Stoffe werden in abs. THF gelöst und anschließend die weiteren Lösungsmittel hinzugegeben. Wird Wasser als Lösungsmittel verwendet, wird anstatt der Zugabe der Base als Feststoff eine wässrige Basenlösung verwendet. Triethylenglycoldimehylether wird durch Rühren im Hochvakuum entgast, Wasser wird durch dreimaliges Entgasen nach dem *freeze-pump-thaw* Verfahren entgast. Die Katalysatoren werden in einer *Glovebox* bei -20 °C gelagert.

Das Reaktionsgefäß wird mit einem Rührkern versehen, in der *Glovebox* mit dem Deckel verschlossen und das Rotorsegment assembliert. Außerhalb der *Glovebox* werden die Rotorsegmente mit einem Drehmomentschlüssel fest verschlossen und in der Mikrowelle im Rotor platziert. Das Thermoelement wird in das Referenzsegment eingeführt und die Reaktion gestartet. Das Reaktionsgemisch wird bei einer Maximalleistung von 1000 W innerhalb 1 min auf 200 °C erhitzt und anschließend bei einer Maximalleistung von 1000 W für 9 min bei 200 °C gehalten. Nach der Reaktion wird das Reaktionsgemisch bis mindestens zum Erreichen des Siedepunkts des am niedrigsten siedenden Lösungsmittels abgekühlt und anschließend geöffnet. Das Polymer liegt in der abgekühlten Reaktionsmischung als Feststoff vor. Der Überstand wird abdekantiert und der Rückstand zweifach mit Wasser gewaschen. Das zurückbleibende Polymer wird in möglichst wenig siedendem THF aufgenommen und durch Zugabe von Methanol gefällt. Das Polymer wird durch Filtration mit einer feinen Fritte (Porosität 4) abfiltriert und erneut in siedendem THF aufgenommen. Die Polymerlösung wird filtriert und das Polymer erneut durch Zugabe von Methanol gefällt. Das Polymer wird erneut abfiltriert, zuerst im Luftstrom und anschließend in einem Vakuumtrockenofen bei -40 °C über Nacht getrocknet.

¹H-NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.10 (s, 2H, H₁), 3.93 (s, 4H, H₂), 1.69 (s, 4H, H₃), 1.37 (s, 4H, H₄), 1.29 (s, 8H, H_{5/6}), 0.88 (t, 6H, H₇) ppm.

6.5.7. Synthese der Katalysatoren PEPPSI-Anth 82 und PEPPSI-NOP 84



In einem 3 mL *Vial* werden 16.94 mg (24.93 μmol , 1.00 Äq.) PEPPSI-*i*Pr in 500 μL abs. THF gelöst, 54.85 mmol (2.20 Äq.) Reduktionsmittel hinzugegeben (a) *i*PrMgCl*LiCl, $c = 1 \text{ mmol mL}^{-1}$, 54.85 μL bzw. b) BET_3 , $c = 1.3 \text{ mmol mL}^{-1}$, 42.19 μL) und das Reaktionsgemisch 24 h gerührt. Anschließend werden 32.41 μmol (1.3 Äq.) der entsprechenden Arylbromid-Lösungen hinzugegeben (i) 9-Bromanthracen, 6.55 mg bzw. (ii) 4-Nitrobrombenzol, 8.33 mg in jeweils 100 μL THF), die Lösungen mit THF auf 1 mL aufgefüllt und die entstehenden Lösungen 48 h gerührt. 100 μL der Katalysatorlösungen enthalten 1 mol% Pd bezogen auf 200 mg des eingesetzten Monomers und werden ohne weitere Aufreinigung als Initiator eingesetzt.

6.5.8. Ansätze der Polymerisationen der PPP P1-P25

Tabelle 6.4 Ansätze der Polymerisationsversuche P1 – P25.

P1										
Kategorie	Chemikalie	Äq.	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]	
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	0.200	0.050				
Base	K ₂ CO ₃	4.00	1.994	138.205	0.276	0.200				
Pd Quelle	Pd(PPh ₃) ₄	0.05	0.025	1155.56	0.029	0.003				
Kategorie	Chemikalie	<i>x</i> (LM)	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]	
LM 1	H ₂ O	0.50	276.988	18.00	4.986		1.00	4.99	100	
LM 2	THF	0.50	61.467	72.11	4.432		0.889	4.99	66	
					338.455	9.418		9.97		
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]	
117.10	84.96	4900	8500	1.73			150	1000	10	

P2										
Kategorie	Chemikalie	Äq.	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]	
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	0.200	0.050				
Base	KOH	4.00	1.994	56.1056	0.112	0.200				
Pd Quelle	Pd(PPh ₃) ₄	0.05	0.025	1155.56	0.029	0.003				
Kategorie	Chemikalie	<i>x</i> (LM)	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]	
LM 1	H ₂ O	0.50	276.988	18.00	4.986		1.00	4.99	100	
LM 2	THF	0.50	61.467	72.11	4.432		0.889	4.99	66	
					338.455	9.418		9.97		
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]	
25.23	18.31	3800	6050	1.59			150	1000	10	

P3										
Kategorie	Chemikalie	Äq.	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]	
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	0.200	0.050				
Base	K ₂ CO ₃	4.00	1.994	138.205	0.276	0.200				
Pd Quelle	Pd(PPh ₃) ₄	0.05	0.025	1155.56	0.029	0.003				
Kategorie	Chemikalie	<i>x</i> (LM)	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]	
LM 1	THF	0.50	61.467	72.11	4.432		0.89	4.99	66	
LM 2	Triglyme	0.50	31.051	178.23	5.534		1.11	4.99	197	
					92.518	9.967		9.97		
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]	
87.90	63.78	2900	4500	1.55			150	1000 / 350	10	

P4										
Kategorie	Chemikalie	Äq.	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]	
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	0.200	0.050				
Base	KOtBu	4.00	1.994	112.21	0.224	0.200				
Pd Quelle	Pd(PPh ₃) ₄	0.05	0.025	1155.56	0.029	0.003				
Kategorie	Chemikalie	<i>x</i> (LM)	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]	
LM 1	THF	0.50	61.467	72.11	4.432		0.89	4.99	66	
LM 2	Triglyme	0.50	31.051	178.23	5.534		1.11	4.99	197	
					92.518	9.967		9.97		
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]	
60.40	43.82	2400	3350	1.40			150	1000 / 350	10	

P5 - P8										
Kategorie	Chemikalie	Äq.	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]	
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	0.200	0.050				
Base	K ₂ CO ₃	4.00	1.994	138.205	0.276	0.200				
Pd Quelle	Pd(PPh ₃) ₄	0.05	0.025	1155.56	0.029	0.003				
Kategorie	Chemikalie	<i>x</i> (LM)	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]	
LM 1	H ₂ O	0.50	276.988	18.00	4.986		1.00	4.99	100	
LM 2	THF	0.50	61.467	72.11	4.432		0.889	4.99	66	
					338.455	9.418		9.97		
P5	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]
	49.98	36.26	3000	6000	1.99			125	1000	10
P6	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]
	63.69	46.21	3100	5400	1.75			150	1000	10
P7	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]
	69.61	50.50	3400	5500	1.60			175	1000	10
P8	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]
	112.60	81.69	4300	9400	2.20			200	1000	10

Tabelle 6.4 fortgesetzt

P9									
Kategorie	Chemikalie	Äq.	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	0.200	0.050			
Base	K ₂ CO ₃	4.00	1.994	138.205	0.276	0.200			
Pd Quelle	Pd(PPh ₃) ₄	0.01	0.005	1155.56	0.0058				
Kategorie	Chemikalie	x (LM)	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.50	276.988	18.00	4.986		1.00	4.99	100
LM 2	THF	0.50	61.467	72.11	4.432		0.889	4.99	66
LM 3	Triglyme	0.00						0.00	216
					338.455	9.418		9.97	
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	\bar{D}			T _R [°C]	P [Watt]	t [min]
79.10	57	4900	8400	1.72			200	1000	10

P10									
Kategorie	Chemikalie	Äq.	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	0.200	0.050			
Base	NaHCO ₃	4.00	1.994	84.01	0.168	0.200			
Pd Quelle	Pd(PPh ₃) ₄	0.05	0.025	1155.56	0.0288				
Kategorie	Chemikalie	x (LM)	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	184.659	18.00	3.324		1.00	3.32	100
LM 2	THF	0.33	40.978	72.11	2.955		0.889	3.32	66
LM 3	Triglyme	0.33						3.32	216
					225.637	6.279		9.97	
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	\bar{D}			T _R [°C]	P [Watt]	t [min]
40.40	29.30	4500	12400	2.77			200	1000	10

P11									
Kategorie	Chemikalie	Äq.	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	0.200	0.017			
Base	NaHCO ₃	4.00	1.994	84.01	0.168	0.200			
Pd Quelle	Pd(PPh ₃) ₄	0.01	0.005	1155.56	0.006	0.001			
Kategorie	Chemikalie	x (LM)	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	553.423	18.00	9.962		1.00	3.32	100
LM 2	THF	0.33	122.811	72.11	8.856		0.889	3.32	66
LM 3	Triglyme	0.33						3.32	216
					676.233	18.817		9.97	
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	\bar{D}			T _R [°C]	P [Watt]	t [min]
99.90	72.48	6660	16800	2.53			200	1000	10

P12									
Kategorie	Chemikalie	Äq.	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	0.200	0.050			
Base	NaHCO ₃	4.00	1.994	84.01	0.168	0.200			
Pd Quelle	Pd(PtBu ₃) ₂	0.01	0.005	511.05	0.0025	0.001			
Kategorie	Chemikalie	x (LM)	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	184.474	18.00	3.321		1.00	3.32	100
LM 2	THF	0.33	40.937	72.11	2.952		0.889	3.32	66
LM 3	Triglyme	0.33						3.33	216
					225.411	6.272		9.97	
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	\bar{D}			T _R [°C]	P [Watt]	t [min]
51.20	37.15	8400	21900	2.61			200	1000	10

P13									
Kategorie	Chemikalie	Äq.	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	200.000	0.050			
Base	NaHCO ₃	4.00	1.994	84.01	167.543	0.200			
Pd Quelle	Pd ₂ (dba) ₃	0.005	0.00249	915.72	2.2828	2.283	mg/mL	1000.00	
Kategorie	Chemikalie	x (LM)	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	184.659	18.00	3.324		1.00	3.32	100
LM 2	THF	0.33	40.978	72.11	2.955		0.889	3.32	66
LM 3	Triglyme	0.33						3.32	216
					225.637	6.279		9.97	
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	\bar{D}			T _R [°C]	P [Watt]	t [min]
30.70	22.28	3500	6900	1.97			200	1000	10

Tabelle 6.4 fortgesetzt

P14									
Kategorie	Chemikalie	Äq.	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Dentizität
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	200.000	0.050			
Base	NaHCO ₃	4.00	1.994	84.01	167.543	0.200			
Pd Quelle	Pd ₂ (dba) ₃	0.005	0.00249	915.72	2.2828	2.283	mg/mL	1000.00	
Ligand	58	0.0022	0.00111	362.52	0.4017	50.000	mg/mL	8.03	1
Kategorie	Chemikalie	<i>x</i> (LM)	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	184.659	18.00	3.324		1.00	3.32	100
LM 2	THF	0.33	40.978	72.11	2.955		0.889	3.32	66
LM 3	Triglyme	0.33						3.32	216
			225.637		6.279		9.97		
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]
9.80	7.11	1500	1600	1.05			200	1000	10

P15									
Kategorie	Chemikalie	Äq.	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Dentizität
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	200.000	0.050			
Base	NaHCO ₃	4.00	1.994	84.01	167.543	0.200			
Pd Quelle	Pd ₂ (dba) ₃	0.005	0.00249	915.72	2.2828			x(0.66)	
Ligand	37	0.00133	0.00066	2806.09	1.865	0.000		115 μ L	9
Kategorie	Chemikalie	<i>x</i> (LM)	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	184.659	18.00	3.324		1.00	3.32	100
LM 2	THF	0.33	40.978	72.11	2.955		0.889	3.32	66
LM 3	Triglyme	0.33						3.32	216
			225.637		6.279		9.97		
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]
90.60	65.74	10400	23600	2.27			200	1000	10

P16									
Kategorie	Chemikalie	Äq.	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Dentizität
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	200.000	0.050			
Base	NaHCO ₃	4.00	1.994	84.01	167.543	0.200			
Pd Quelle	Pd ₂ (dba) ₃	0.005	0.00249	915.72	2.2828	2.283	mg/mL	1000.00	
Ligand	45	0.00074	0.00037	26000	9.602	125.000	mg/mL	76.82	27
Kategorie	Chemikalie	<i>x</i> (LM)	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	184.659	18.00	3.324		1.00	3.32	100
LM 2	THF	0.33	40.978	72.11	2.955		0.889	3.32	66
LM 3	Triglyme	0.33						3.32	216
			225.637		6.279		9.97		
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]
115.40	83.73	6200	15700	2.53			200	1000	10

P17									
Kategorie	Chemikalie	Äq.	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Dentizität
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	200.000	0.050			
Base	NaHCO ₃	4.00	1.994	84.01	167.543	0.200			
Pd Quelle	Pd ₂ (dba) ₃	0.005	0.00249	915.72	2.2828	2.283	mg/mL	1000.00	
Ligand	56	5.882E-05	0.00003	281400	8.253	100.000	mg/mL	82.53	340
Kategorie	Chemikalie	<i>x</i> (LM)	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	184.659	18.00	3.324		1.00	3.32	100
LM 2	THF	0.33	40.978	72.11	2.955		0.889	3.32	66
LM 3	Triglyme	0.33						3.32	216
			225.637		6.279		9.97		
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]
93.70	67.99	6600	11352	1.72			200	1000	10

P18									
Kategorie	Chemikalie	Äq.	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	200.000	0.050			
Base	NaHCO ₃	4.00	1.994	84.01	167.543	0.200			
Pd Quelle	PEPPSI	0.01	0.00499	679.46	3.3876				
Kategorie	Chemikalie	<i>x</i> (LM)	<i>n</i> [mmol]	<i>M</i> [g/mol]	<i>m</i> [g]	<i>c</i> [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	<i>V</i> [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	184.659	18.00	3.324		1.00	3.32	100
LM 2	THF	0.33	40.978	72.11	2.955		0.889	3.32	66
LM 3	Triglyme	0.33						3.32	216
			225.637		6.279		9.97		
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	<i>M_n</i> [g/mol]	<i>M_w</i> [g/mol]	\bar{D}			<i>T_R</i> [°C]	<i>P</i> [Watt]	<i>t</i> [min]
70.60	51.23	32600	45100	1.38			200	1000	10

Tabelle 6.4 fortgesetzt

P19									
Kategorie	Chemikalie	\bar{A}_q	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	200.000	0.011			
Base	NaHCO ₃	18.00	8.974	84.01	753.941	0.900			
Pd Quelle	PEPPSI	0.01	0.00499	679.46	3.3876				
Kategorie	Chemikalie	x (LM)	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	833.333	18.00	15.000		1.00	15.00	100
LM 2	THF	0.33	184.926	72.11	13.335		0.889	15.00	66
LM 3	Triglyme	0.33						15.00	216
					1018.259	28.335		45.00	
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\bar{D}			T_R [°C]	P [Watt]	t [min]
92.20	66.90	92400	185000	2.00			200	1000	10

P20									
Kategorie	Chemikalie	\bar{A}_q	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
Monomer	59	1.00	0.249	401.14	100.000	0.006			
Base	NaHCO ₃	36.00	8.974	84.01	753.941	0.900			
Pd Quelle	PEPPSI	0.01	0.00249	679.46	1.6938				
Kategorie	Chemikalie	x (LM)	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	833.333	18.00	15.000		1.00	15.00	100
LM 2	THF	0.33	184.926	72.11	13.335		0.889	15.00	66
LM 3	Triglyme	0.33						15.00	216
					1018.259	28.335		45.00	
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\bar{D}			T_R [°C]	P [Watt]	t [min]
50.90	73.86	100000	263000	2.63			200	1000	10

P21									
Kategorie	Chemikalie	\bar{A}_q	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	200.000	0.011			
Base	NaHCO ₃	18.00	8.974	84.01	753.941	0.900			
Pd Quelle	PEPPSI	0.01	0.00499	679.46	3.388				
Fehlmonomer		0.05	0.02493	181.98	4.537				
Kategorie	Chemikalie	x (LM)	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	833.333	18.00	15.000		1.00	15.00	100
LM 2	THF	0.33	184.926	72.11	13.335		0.889	15.00	66
LM 3	Triglyme	0.33						15.00	216
					1018.259	28.335		45.00	
Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\bar{D}			T_R [°C]	P [Watt]	t [min]
100.80	73.14	32000	57100	1.78			200	1000	10

P22 - P25									
Kategorie	Chemikalie	\bar{A}_q	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
Monomer	59	1.00	0.499	401.14	200.000	0.011			
Base	NaHCO ₃	18.00	8.974	84.01	753.941	0.900			
Pd Quelle	PEPPSI-Ar	0.01	0.00499	-	-				
Kategorie	Chemikalie	x (LM)	n [mmol]	M [g/mol]	m [g]	c [mmol/mL]	ρ [g/cm ³]	V [mL]	Siedepunkt [°C]
LM 1	H ₂ O	0.33	833.333	18.00	15.000		1.00	15.00	100
LM 2	THF	0.33	184.926	72.11	13.335		0.889	15.00	66
LM 3	Triglyme	0.33						15.00	216
					1018.259	28.335		45.00	
P22	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\bar{D}				
	57.88	42.00	35700	89250	2.50	T_R [°C] P [Watt] t [h]			
						90 - 18			
P23	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\bar{D}				
	82.69	60.00	25300	58190	2.30	T_R [°C] P [Watt] t [h]			
						90 - 18			
P24	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\bar{D}				
	97.85	71.00	32100	83460	2.60	T_R [°C] P [Watt] t [h]			
						90 - 18			
P25	Ausbeute [mg]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	\bar{D}				
	92.34	67.00	37000	96200	2.60	T_R [°C] P [Watt] t [h]			
						90 - 18			

Alle in dieser Tabelle enthaltenen Angaben sind berechnete Werte und entsprechen im Rahmen der Messungenauigkeiten der verwendeten Geräte sowie experimentellen Abweichungen den eingesetzten Mengen.

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolutiert
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
Anth	9-Anthracenyl
Äq.	Äquivalente
<i>b</i>	block
BIP	Bruttoinlandsprodukt
<i>C</i>	Wärmekapazität
C	Kern
CES	<i>Consumer Electronics Show</i>
CTP	<i>catalyst-transfer polymerization</i>
Cy	Cyclohexan
D	Dendron / Verzweigungseinheit
dba	Dibenzylidenaceton
DCM	Dichlormethan
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	Diphenylphosphinoethylen
DPPM	Diphenylphosphinomethyl
dppp	Diphenylphosphinopropylen
<i>D</i>	Polydispersitätsindex, Dispersität
<i>E</i>	Elektrisches Feld
EDX	Elektronendispersive Röntgenspektroskopie
EE	Ethylacetat
EG	Endgruppe
<i>f</i>	Frequenz
Fc	Ferrocen
<i>g</i>	graft
<i>G</i> ₀	Nona(allyl)mesitylen-basiert
<i>G</i> _N	N-te Generation
GPC	Gelpermeationschromatographie
HCP	Hexachlorocyclotriphosphazen
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
I	Inhibitor
<i>I</i>	Strom
IKT	Informations- und Kommunikationstechnik
<i>k</i>	Kernsymmetrie
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
LRMS	<i>low resolution mass spectroscopy</i>
Lsg.	Lösung
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	molar [mol L ⁻¹] bzw. Monomer
MALDI-TOF	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation Flugzeitanalyse
<i>M</i> _n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i>	Anzahl bzw. normal
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NMP	<i>nitroxide mediated polymerization</i>
NMR	Magnetresonanzspektroskopie

NOP	4-Nitrophenyl
OA	Oxidative Addition
OFET	Organischer Feldeffekt Transistor
OLED	Organische Lichtemittierende Diode
OPV	Organische Photovoltaik
P3HT	Poly(3-hexylthiophen)
PA	Poly(acetylen)
PANI	Poly(anilin)
PDHF	Poly(dihexylfluoren)
PEEK	Poly(etheretherketon)
PEPPSI	<i>pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation</i>
PF	Poly(fluoren)
Phos-Ald ₆	Hexa(<i>p</i> -benzaldehydoxy)cyclotriphosphazen
Phos-Vin ₆	Hexa(<i>p</i> -styryloxy)cyclotriphosphazen
PI	Poly(isopren)
PLED	Polymer-basierte Lichtemittierende Diode
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
POPAM	Poly(propylenamin)-amin
PPP	Poly(<i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>para</i> -phenylen-vinylen)
PS	Poly(styrol)
PT	Poly(thiophen)
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
<i>r</i>	Radiale Ausdehnung
RE	Reduktive Eliminierung
<i>R_G</i>	Gyrationsradius
RT	Raumtemperatur
<i>s</i>	sekundär
SEC-MALLS	Mehrwinkel Lichtstreuungs-Gelpermeationschromatographie
<i>S_N</i>	Nukleophile Substitution
SPC	SUZUKI Polykondensation
SRP	<i>selfreinforced phenylene</i>
(S)TEM	(<i>scanning</i>) Transmissions Elektronenmikroskop
STM	<i>scanning tunneling microscope</i>
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	tertiär bzw. Zeit
<i>tan δ</i>	Verlusttangente
TG	Triethylenglycoldimethylether
THF	Tetrahydrofuran
THPE	1,1,1-Tri(hydroxyphenyl)ethan
TM	Trademark
TM	Transmetallierung
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TON	<i>turnover number</i>
<i>V(D)</i>	Volumen einer Verzweigungseinheit <i>D</i>
wt	Gewicht
<i>x</i>	Verzweigungszahl, Anzahl der Sternarme
<i>^xJ</i>	Kopplung über <i>x</i> Bindungen
<i>ε'</i>	Permittivität
<i>ε''</i>	Verlustfaktor
<i>η</i>	Haptizität
<i>κ</i>	Zähigkeit, Dentizität
<i>μW</i>	Mikrowelle
<i>ρ</i>	Dichte
<i>τ</i>	Relaxationszeit

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1	Das Motorola Razr Smartphone besitzt neben dem 2.7“ Frontdisplay ein faltbares 6.2“-OLED-Hauptdisplay. Mit Genehmigung von Golem.de / Martin Wolf übernommen. ⁶ 1
Abbildung 3.1	Lineare Kombination der 2p _z -Orbitale von <i>trans</i> -PA unter Ausbildung eines aufgespaltenen π -Bands. Das energetisch höchstliegende Molekülorbital des π -Bands wird als HOMO, das energetisch niedrigste Molekülorbital des π^* -Bands als LUMO bezeichnet. 6
Abbildung 3.2	Auswahl technisch relevanter leitfähiger Polymere der 2. Generation (links) sowie Donor-Akzeptor-Systeme der 3. Generation (rechts). 7
Abbildung 3.3	Wiederholungseinheit von PPP (links) und durch sterische Wechselwirkung verursachte Verkipfung der Phenylringe zueinander (rechts). 8
Abbildung 3.4	A) Orthodontischer Draht aus einem Poly(phenylen)-basierten Thermoplasten und B) dessen Anwendung in einer Zahnsperre. ³⁹ C) Histologischer Schnitt eines Knochenimplantats aus porösem PrimoSpire® SRP (<i>self-reinforced polyphenylene</i>) (hell), in dessen Poren die Bildung von neuem Knochengewebe (pink) zu beobachten ist. ⁴⁰ D) Struktur des kommerziell erhältlichen SRPs Paramax® 1200 in Anlehnung an die Literatur. ⁴³ E) Topographie von einzel-aufgelösten Nanodrähten aus unsubstituiertem PPP mittels Rastertunnelmikroskopie (STM). ³⁸ F) Aus Tecamax® gefertigte Schraube samt Mutter. ³⁶ Mit Genehmigungen der American Association of Orthodontists (Copyright © 2011), der Acta Materialia Inc. (Copyright © 2018), der American Chemical Society (Copyright © 2017) sowie der Ensinger GmbH übernommen und bearbeitet. 9
Abbildung 3.5	Übersicht verschiedener verbrückter sowie Heteroatom-funktionalisierter Poly(phenylen)-Derivate. Mittig: Testpixel einer Poly(fluoren)-basierten Polymer-basierten lichtemittierenden Diode (PLED). ⁴⁸ Mit Genehmigung von Macmillan Magazines Ltd (Copyright © 2000) übernommen und bearbeitet. 10
Abbildung 3.6	In der Therapie von Bronchialkarzinomen eingesetzter Wirkstoff Crizotinib. ⁵¹ ... 11
Abbildung 3.7	Links: Phasendiagramm eines idealen Dielektrikums bei dem die Energie ohne Verlust übertragen wird. Mitte: Phasendiagramm mit Phasenverschiebung δ , wodurch die Komponente $I \cdot \sin \delta$ des Stroms und das elektrische Feld in Phase zueinander sind, was zu Dissipation führt. Rechts: Beziehung zwischen ϵ^* , ϵ' und ϵ'' mit $\epsilon''/\epsilon' = \tan \delta$. In Anlehnung an die Literatur ⁷⁶ , mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry übernommen und bearbeitet..... 17
Abbildung 3.8	Permittivität ϵ' und Verlustfaktor ϵ'' in Abhängigkeit der Frequenz f . Bei Frequenzen, die deutlich kleiner bzw. größer als die reziproke Relaxationszeit τ^{-1} des Dielektrikums sind, ist keine Dissipation zu beobachten. Bei Frequenzen in der Größenordnung von τ^{-1} steigt der Verlustfaktor an und es kommt zu einer Erwärmung des Dielektrikums. 18
Abbildung 3.9	Vergleich von Temperaturprofilen in Reaktionsgefäßen. Die Erwärmung erfolgt im linken Reaktionsgefäß konventionell in einem Ölbad und rechts durch dielektrische Erwärmung mittels Mikrowellenstrahlung. Temperaturskala in K. Mit Genehmigung von Springer Nature (Copyright © 2003) bearbeitet. ⁸³ 20
Abbildung 3.10	Dendrimere können durch die Anbindung von Dendronen an einen Kern nach einer konvergenten (links) oder durch generationsweisen Aufbau ausgehend von einem Kern nach einer divergenten Synthesestrategie (rechts) aufgebaut werden..... 21
Abbildung 3.11	Veranschaulichung der Kenngrößen zur mathematischen Beschreibung von Dendrimern. 22
Abbildung 3.12	Links: Flexibles POPAM-Dendrimer, dessen G ₄ (fett) in Richtung des Kerns (blau) zurückfaltet. Rechts: Rigidos Poly(aryl-alkin)-Dendrimer, welches aufgrund seiner starren Segmente nicht zurückfaltet..... 23

Abbildung 3.13	Kupferkatalysierte Kupplungsreaktion an einem Peripherie-substituierten Poly(phosphor-hydrazon)-Dendrimer ¹¹⁷ (links) sowie Epoxidierung von Dienen an einem Poly(phenylester)-Dendrimer, welches das katalytisch aktive Metalloporphyrin-Zentrum im Kern trägt ^{115, 118} (rechts). Beide Katalysatoren zeigen einen deutlichen positiven Einfluss des Dendrimers auf die Reaktion im Vergleich zu den unimeren bzw. unsubstituierten Katalysatoren. 24
Abbildung 3.14	Beispiele für Alkyl-Aryl- bzw. Aryl-Phosphin-Palladium Peripherie-funktionalisierte, dendrimere Katalysatoren. ^{111, 120, 124} 26
Abbildung 4.1	¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Dendrimers C-G ₂ -Br ₁₂ und dessen Dendronen 1. sowie 2. Generation. 30
Abbildung 4.2	Gelpermeationschromatogramme von Dendronen (schwarz) und Dendrimern (farbig) 1. Generation (oben) und 2. Generation (unten). Die Dendrimere weisen vor der Phosphinierung (orange) eine enge Molekulargewichtsverteilung auf, welche nach der Phosphinierung (blau) ein <i>tailing</i> zu hohen Molekulargewichten aufweist. 32
Abbildung 4.3	¹ H-NMR-Spektrum des durch Lithiierung vernetzten Produkts (schwarz) ausgehend von C-G ₂ -Br ₁₂ 17 (grau). 33
Abbildung 4.4	¹ H-NMR-Spektrum des isolierten Gemischs der Verbindungen 32 und 33 (oben) sowie Simulation des Spektrums beider Substanzen im Gemisch (unten). Die Verbindungen liegen im Verhältnis 1:1 vor. 37
Abbildung 4.5	NMR-spektroskopische Untersuchung des phosphinierten Dendrimers G ₀ -(SiCH ₂ PPh ₂) ₉ 37 . Die Ausbildung der C ₈ -P-Bindung kann durch charakteristische C-P (blau) sowie H-P (grün) Kopplungen nachgewiesen werden. Die gesamte Struktur des Moleküls kann anhand des HMBC-Korrelationsspektrums bestätigt werden. . 40
Abbildung 4.6	¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Polymere PS- <i>b</i> -PI 43 (oben), PS- <i>b</i> -PI- <i>g</i> -SiCH ₂ Cl 44 (Mitte) sowie PS- <i>b</i> -PI- <i>g</i> -SiCH ₂ PPh ₂ 45 (unten). 43
Abbildung 4.7	Diagnostische Signalaufspaltung durch heteronukleare C-P/H-P Kopplung in DEPT sowie ³¹ P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Polymers 45 44
Abbildung 4.8	GPC-Messung von G ₀ -SiCl ₉ -basierten PI-Sternpolymeren. 45
Abbildung 4.9	GPC-Messungen von PhosAld ₆ basierten PI Sternpolymeren. 47
Abbildung 4.10	Links: GPC-Analyse des Polymers Phos-Vin ₆ - <i>x</i> -PS (Initiierung 6.00 Äq.). Rechts: Färbungen der Reaktionslösung nach der Aktivierung des Sterninitiators (a) und nach der Polymerisation (b). 49
Abbildung 4.11	GPC-Analyse des Polymers Phos-Vin ₆ - <i>x</i> -PS (Initiierung 12.00 Äq.). 50
Abbildung 4.12	GPC-Analyse der Polymere PS _n sowie PS _{Block} nach Methode c). 51
Abbildung 4.13	MALDI-TOF Massenspektrogramm des durch Butylierung aktivierten Sterninitiators PhosVin ₆ . Die butylierten und zum Teil verbrückten Sterninitiatoren sind schematisch dargestellt (grau = Butyl, schwarz = PhosVin ₆). 54
Abbildung 4.14	GPC-Analyse des Polymers Phos-Vin ₆ - <i>x</i> -PS nach Aktivierung des Sterninitiators nach Methode III. 56
Abbildung 4.15	GPC-Analyse der Polymere Phos-Vin ₆ - <i>x</i> -PS (orange), Phos-Vin ₆ - <i>x</i> -PS- <i>b</i> -PI (blau), sowie des reinen Phos-Vin ₆ -4 <i>x</i> -PS- <i>b</i> -PI nach inverser Fällung (schwarz). 56
Abbildung 4.16	Möglicher Ausschnitt eines Phos-Vin ₆ - <i>x</i> -PS- <i>b</i> -PI Sternpolymers. 57
Abbildung 4.17	Photographische Aufnahmen der Lösungen der Phosphin-Palladium-Komplexe des Liganden 58 in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils <i>x</i> des Liganden. 59
Abbildung 4.18	¹ H- sowie ³¹ P-NMR-spektroskopische Untersuchung des Liganden (2-Phenylethyl)dimethyl-(diphenylphosphinomethyl)silan 58 in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Palladium(0) (links) sowie die daraus entwickelten JOB-Plots (rechts). 60

Abbildung 4.19	^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des Liganden $\text{G}_0\text{-(SiCH}_2\text{PPh}_2)_9$ 37 in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Palladium(0) (links) sowie die daraus entwickelten JOB-Plots (rechts).....	61
Abbildung 4.20	^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung des Liganden $\text{PS-}b\text{-PI-}g\text{-SiCH}_2\text{PPh}_2$ 45 in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zu Palladium(0) (links) sowie die daraus entwickelten JOB-Plots (rechts).....	62
Abbildung 4.21	Dynamische Lichtstreuung (links) sowie transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (Mitte/rechts) von Mizellen des Polymers 45 in THF/MeOH.	63
Abbildung 4.22	Dynamische Lichtstreuung (links) sowie transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen (Mitte/rechts) von Mizellen des Polymers 45-Pd (THF TG H ₂ O)....	64
Abbildung 4.23	STEM-Aufnahmen von Mizellen der Polymere 45 und 45-Pd (THF TG H ₂ O) sowie EDX-Spektren der Corona und des Kernbereichs vor bzw. nach der Palladium-Funktionalisierung.....	65
Abbildung 4.24	Links: Druckresistenter Reaktor für die Mikrowellenreaktion. a) Thermosensor, b) Polyamid Rotorsegment, c) Schraube, d) PEEK Tellerfeder, e) PEEK Deckel, f) PTFE Deckel, g) PTFE Reaktionszylinder, h) Keramikeinsatz für Thermosensor, i) PEEK Druckmantel, j) PTFE Rührstab, k) Mantel Durchbohrung für IR-Manteltemperatur-Bestimmung, l) PEEK Bodenplatte, m) Mikrowellenstrahlung. Rechts: Temperaturkurven (rot, Innentemperatur; blau: Manteltemperatur) sowie eingestrahlte Mikrowellenenergie (grau) während einer Reaktion.	68
Abbildung 4.25	GPC-Analysen der Polymere P1-P4 erhalten durch SPC unter Verwendung unterschiedlicher Basen.....	69
Abbildung 4.26	GPC-Analysen der Polymere P5 – P8 erhalten durch SPC bei unterschiedlichen Temperaturen.....	70
Abbildung 4.27	GPC-Analysen der Polymere P8 – P11 erhalten durch SPC in heterogenen (gelb) bzw. homogenen (grün) Reaktionslösungen und Katalysator Konzentrationen von 1 mol% (durchgezogen) bzw. 5 mol% (gestrichelt).....	71
Abbildung 4.28	GPC-Analyse der Polymere P11 – P17 erhalten durch SPC unter Verwendung diverser Pd(0)-Katalysatoren.....	72
Abbildung 4.29	Ausschnitte von MALDI-TOF MS Spektren der Polymere P11 (links) sowie P12 (rechts).....	74
Abbildung 4.30	MALDI-TOF Spektrogramme und Zuordnung von Terminierungsmustern der Polymere P8 (links) und P11 (rechts).....	75
Abbildung 4.31	GPC-Analyse der Polymere P18 – P20 erhalten durch CTP mit zunehmender Verdünnung.....	78
Abbildung 4.32	MALDI-TOF Spektrogramme und Zuordnung von Terminierungsmustern der Polymere P18 – P20	79
Abbildung 4.33	A) GPC-Analyse der Polymere ohne (P19) sowie mit (P21) Zusatz des Inhibitors 2,5-Bis(methoxy)phenylboronsäure 74 . B) MALDI-TOF Messung zur Identifizierung von Inhibitor-terminierten Ketten.....	81
Abbildung 4.34	MALDI-TOF Spektrogramme und Zuordnung von Terminierungsmustern der Polymere P22 – P25	84

Schemataverzeichnis

Schema 3.1	Direkte und indirekte Syntheserouten für unsubstituiertes PPP. ²⁴ 8
Schema 3.2	Allgemeiner Katalysezyklus der SUZUKI-Kupplung. L = Ligand; R = Aryl, 1-Alkenyl, 1-Alkynyl, Allyl, Benzyl; X = I, OTf, Br, Cl; BY ₂ = B(OH) ₂ , B(OR) ₂ , BR ₂ , BF ₃ K. ⁵² . 12
Schema 3.3	Synthese eines <i>ladder type</i> PPP's mittels AA/BB-Typ-SPC und Anellierung in Anlehnung an die Literatur. ⁵⁹ 13
Schema 3.4	Synthese eines Poly(fluoren)s mittels AB-Typ SPC. 13
Schema 3.5	Mechanismus der NEGISHI-/SUZUKI-CTP von stereoregulärem P3HT . R = Hexyl; L = Ligand; M = Ni, Pd; X = Br, I; TM = ZnBr, Bpin; EG = Br, Ph. Die Initiierung des Kettenwachstums erfolgt a) durch Homokupplung des Monomers oder b) durch den Einsatz eines voraktivierten Katalysators. ^{62, 65} 15
Schema 3.6	Synthese von PDHF mittels SPC und Erwärmung durch Mikrowellenstrahlung ... 20
Schema 4.1	Vorgeschlagene rekursive Synthese von phosphinfunktionalisierten Arylether-Dendrimeren. 27
Schema 4.2	Synthese von 3,5-Dihydroxybenzylalkohol 3 28
Schema 4.3	Synthese von Br-G ₁ -Br ₂ 12 28
Schema 4.4	Synthese des Dendrons Br-G ₂ -Br ₄ 14 29
Schema 4.5	Synthese von Bromphenyl endfunktionalisierten Arylether-Dendrimeren. 29
Schema 4.6	Synthese der phosphinierten Dendrimere 18 – 20 31
Schema 4.7	Schematische Darstellung der postulierten Vernetzungsreaktion von lithiierten Arylether-Dendrimeren mit einhergehender Phenolat Abspaltung. 33
Schema 4.8	Retrosynthetische Analyse von dendrimeren Phosphinliganden auf Basis von Nona(allyl)mesitylen 22 34
Schema 4.9	Synthese von Nona(allyl)mesitylen 23 ausgehend von Mesitylen 22 35
Schema 4.10	Synthese von verschieden substituierten Nona((dimethylsilyl)propyl)mesitylen 25 – 27 35
Schema 4.11	Synthese von (η ⁶ -Ethoxytolyl)-(η ⁵ -cyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat 30 ausgehend von 4-Chlortoluol 28 36
Schema 4.12	Synthese der Verzweigungseinheit 4-Triallyl(methyl)phenol 31 nach a) Literatur ⁹⁸ und b) analog zur Synthese von Nona(allyl)mesitylen 22 36
Schema 4.13	Synthese der phosphinierten Dendrimere G ₀ -(SiCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₉ 36 sowie G ₀ -(SiCH ₂ PPh ₂) ₉ 37 38
Schema 4.14	Postulierte Bildung eines intramolekularen Ylids 39 39
Schema 4.15	Ansätze zur Generierung von phosphinhaltigen, sphärischen Polymerarchitekturen und Aggregaten. 41
Schema 4.16	Synthese des DPPM-funktionalisierten PI-basierten Polymers PS- <i>b</i> -PI- <i>g</i> -SiCH ₂ PPh ₂ 45 nach Hydrosilylierung des Blockcopolymers PS- <i>b</i> -PI 43 42
Schema 4.17	Synthese des G ₀ -(SiCl) ₉ 25 -basierten PI-Sternpolymers 47 . Zur Vereinfachung von 46 ist nur die Wiederholungseinheit der 1,2-PI-Verknüpfung gezeigt. 45
Schema 4.18	Synthese des HCP- 48 -basierten PI-Sternpolymers 51 . Zur Vereinfachung von 46 ist nur die Wiederholungseinheit der 1,2-PI-Verknüpfung gezeigt. 46
Schema 4.19	Synthese des Sterninitiators Phos-Vin ₆ 53 durch WITTIG-Reaktion. 48
Schema 4.20	Mögliche Reaktionspfade des Sterninitiators Phos-Vin ₆ 53 : (a) Kettenwachstum, (b) intramolekularer Angriff sowie (c) intermolekularer Angriff. Die entstehenden Sternpolymere (unten, schematische Darstellung) weisen im Fall von

	Nebenreaktionen weniger (b) bzw. mehr (c) Arme auf.....	49
Schema 4.21	Konzept der Untersuchung zur Vernichtung von <i>s</i> -BuLi in Anwesenheit von lebenden PS-Makroanionen.....	51
Schema 4.22	Mögliche Nebenreaktionen des aktivierten PhosVin ₆ mit THF bzw. Ethen sowie die resultierenden Massenerhöhungen in der MALDI-TOF. R = PhosVin ₅	54
Schema 4.23	Funktionalisierung des Polymers Phos-Vin ₆ -4 <i>x</i> -PS- <i>b</i> -PI 54	57
Schema 4.24	Synthese des einzähnigen Liganden (2-Phenylethyl)dimethyl(diphenylphosphinomethyl)silan 58	58
Schema 4.25	Retrosynthetische Analyse des Monomers 4-Brom-2,5-Dihexyloxyboronsäure 59	66
Schema 4.26	Synthese des Dibromids 60 durch Bromierung und darauf folgende Ethersynthese.....	67
Schema 4.27	Synthese des Dibromids 60 durch Ethersynthese und darauf folgende Bromierung.....	67
Schema 4.28	Synthese des Monomers 4-Brom-2,5-dihexyloxyboronsäure 59	67
Schema 4.29	Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese von PPP durch eine A-B-Typ-SPC.....	68
Schema 4.30	Aktivierung des Palladium(II)-Katalysators PEPPSI- <i>i</i> Pr 64 durch Homokupplung des Monomers 59	76
Schema 4.31	Kettenwachstum durch Insertion des Monomers nach dem Mechanismus einer CTP.....	77
Schema 4.32	Terminierungsreaktion nach vollständigem Umsatz des Monomers durch Kopplung des NHC-Liganden an das Kettenende des Polymers.....	79
Schema 4.33	Mögliche Kombinationen des Monomers (M) und des Inhibitors (I) bei der Inhibition der CTP. Die Kombination von zwei I führt zu einem niedermolekularen Dimer und somit nicht detektierbaren Nebenprodukt. Die Kombination von M und I führt zu spezifischen Terminierungsmustern, welche mittels MALDI-TOF identifiziert werden können.....	80
Schema 4.34	Bekannte (oben) sowie postulierte (unten) Modifikation von Palladium-Katalysatoren zur Endgruppenfunktionalisierung von PPP mittels CTP.....	82
Schema 4.35	Aktivierung des NHC-Katalysators 64 durch Reduktion mit (Halb-)Metallorganylanen und anschließender oxidativer Addition von funktionellen Arylbromiden 81 und 83	83

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1	Zusammenfassung von Permittivitäten ϵ' , Verlustfaktoren ϵ'' und Verlusttangens $\tan \delta$ gängiger organischer Lösungsmittel bei 2.45 GHz. ⁷⁹ Angaben zu Relaxationszeiten τ sind auf Temperaturen von ^a 20 °C bzw. ^b 25 °C bezogen. ^{76, 79} 19
Tabelle 4.1	Molekulargewichte und Dispersitäten der untersuchten Dendronen und Dendrimere ermittelt durch GPC (DMF/LiBr, PMMA Kalibration). 32
Tabelle 4.2	Zusammenfassung der mittels GPC bestimmten Massenanteile und Molekulargewichte aller Polymerfraktionen der Polystyrolproben I) – III) sowie deren berechnete Stoffmengenanteile. 52
Tabelle 4.3	Experimentell mittels MALDI-TOF ermittelte Molekülmassen sowie deren Zuordnung (x = Anzahl Phos-Vin ₆ -Kerne, y = Anzahl Butylreste, a = Anzahl Ethanolat-Anlagerungen, e = Anzahl Ethen-Anlagerungen, t = Anzahl THF Anlagerungen). Die wichtigsten Peaks mit einer Norm. Int. > 5 % sind fett markiert. 55
Tabelle 4.4	Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen (³¹ P) der gebildeten Pd-Komplexe des Liganden (2-Phenylethyl)dimethyl(diphenylphosphinomethyl)silan 58 sowie deren Stöchiometrie. 60
Tabelle 4.5	Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen (³¹ P) der gebildeten Pd-Komplexe des Liganden G ₀ -(SiCH ₂ PPh ₂) ₉ 37 sowie deren Stöchiometrie. 61
Tabelle 4.6	Zusammenfassung der chemischen Verschiebungen (³¹ P) der gebildeten Pd-Komplexe des Liganden PS- <i>b</i> -PI- <i>g</i> -SiCH ₂ PPh ₂ 45 sowie deren Stöchiometrie. 62
Tabelle 4.7	Analytische Daten der Polymere P1 – P4 erhalten durch SPC unter Verwendung unterschiedlicher Basen. 69
Tabelle 4.8	Analytische Daten der Polymere P5 – P8 erhalten durch SPC bei unterschiedlichen Temperaturen. 70
Tabelle 4.9	Analytische Daten der Polymere P8 – P11 erhalten durch SPC in heterogenen bzw. homogenen Reaktionslösungen und Katalysator Konzentrationen von 1 mol% bzw. 5 mol%. 71
Tabelle 4.10	Analytische Daten der Polymere P11 – P17 erhalten durch SPC unter Verwendung diverser Pd(0)-Katalysatoren. 72
Tabelle 4.11	Analyse der durch MALDI-TOF MS erhaltenen Massenpeaks innerhalb einer Wiederholungseinheit der Polymere P11 und P12 sowie strukturelle Zuordnung der Massendifferenzen. 74
Tabelle 4.12	Analytische Daten der Polymere P18 – P20 erhalten durch SUZUKI-CTP unter Verwendung des PEPPSI- <i>i</i> Pr Katalysators 64 77
Tabelle 4.13	Analytische Daten der Polymere P22 – P25 erhalten durch SUZUKI-CTP unter Verwendung der Arylbromid-funktionalisierten PEPPSI- <i>i</i> Pr Katalysatoren 82a/b sowie 84a/b 83
Tabelle 6.1	Ansatz des JOB-Plots des Liganden 58 124
Tabelle 6.2	Ansatz des JOB-Plots des Liganden 37 124
Tabelle 6.3	Ansatz des JOB-Plots des Liganden 45 125
Tabelle 6.4	Ansätze der Polymerisationsversuche P1 – P25 133

Literaturverzeichnis

1. <https://de.statista.com/themen/176/zeitung/>, (accessed 30.01.2020).
2. <https://www.bitkom.org/Marktdaten/ITK-Konjunktur/ITK-Markt-Deutschland.html>, (accessed 30.01.2020).
3. <https://www.bitkom.org/Presse/Presseinformation/Smartphones-brechen-historischen-Rekord>, (accessed 30.01.2020).
4. R. Komatsu, R. Nakazato, T. Sasaki, A. Suzuki, N. Senda, T. Kawata, Y. Jimbo, T. Aoyama, N. Ohno, S. Kawashima, H. Ikeda, S. Eguchi, Y. Hirakata, S. Yamazaki, T. Shiraishi, S. Yasumoto, M. Nakada, M. Sato, C. Bower, D. Cotton, A. Matthews, P. Andrew, C. Gheorghiu and J. Bergquist, *Journal of the Society for Information Display*, **2015**, 23, 41-49.
5. S.-W. Lee and I.-S. Kee, *US Pat.*, US8804349B2, **2013**.
6. <https://www.golem.de/news/faltsmartphone-display-des-motorola-razr-loest-sich-vom-gehaeuse-2002-146685.html>, (accessed 08.06.2020).
7. N. Schulte, E. Breuning and H. Spreitzer, *US Pat.*, US20080207851A1, **2008**.
8. A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid and H. Shirakawa, *The Royal Swedish Academy of Sciences*, **2000**, 1-16.
9. A. J. Heeger, *Chemical Society Reviews*, **2010**, 39, 2354-2371.
10. M. C. Gather, A. Köhnen, A. Falcou, H. Becker and K. Meerholz, *Advanced Functional Materials*, **2007**, 17, 191-200.
11. C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano and S. Doi, *Science and Technology of Advanced Materials*, **2014**, 15, 034203.
12. J. Liang, L. Li, X. Niu, Z. Yu and Q. Pei, *Nature Photonics*, **2013**, 7, 817.
13. V. Ahmad, A. Shukla, J. Sobus, A. Sharma, D. Gedefaw, G. G. Andersson, M. R. Andersson, S.-C. Lo and E. B. Namdas, *Advanced Optical Materials*, **2018**, 6, 1800768.
14. C. B. Nielsen, A. Giovannitti, D.-T. Sbircea, E. Bandiello, M. R. Niazi, D. A. Hanifi, M. Sessolo, A. Amassian, G. G. Malliaras, J. Rivnay and I. McCulloch, *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, 138, 10252-10259.
15. H. Chen, M. Hurhangee, M. Nikolka, W. Zhang, M. Kirkus, M. Neophytou, S. J. Cryer, D. Harkin, P. Hayoz, M. Abdi-Jalebi, C. R. McNeill, H. Sirringhaus and I. McCulloch, *Advanced Materials*, **2017**, 29, 1702523.
16. C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten and K. Müllen, *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 6817-6855.
17. G. Li, R. Zhu and Y. Yang, *Nature Photonics*, **2012**, 6, 153.
18. M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal and R. A. Janssen, *Angewandte Chemie, International Edition in English*, **2003**, 42, 3371-3375.
19. B. Zimmermann, H. F. Schleiermacher, M. Niggemann and U. Würfel, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2011**, 95, 1587-1589.
20. M. D. McGehee and A. J. Heeger, *Advanced Materials*, **2000**, 12, 1655-1668.
21. M. Karl, J. M. E. Glackin, M. Schubert, N. M. Kronenberg, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel and M. C. Gather, *Nature Communications*, **2018**, 9, 1525.
22. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1977**, 578-580.
23. A. G. MacDiarmid, *Current Applied Physics*, **2001**, 1, 269-279.
24. M. B. Jones and P. Kovacic, in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Pergamon, Amsterdam, **1989**, pp. 465-472.
25. V. Rittscher, S. Kuch and M. Rehahn, *Macromol Rapid Commun*, **2016**, 37, 814-819.
26. T. Junkers, J. Vandenbergh, P. Adriaenssens, L. Lutsen and D. Vanderzande, *Polymer Chemistry*, **2012**, 3, 275-285.
27. J. Gruber, R. W. Chia Li and I. A. Hümmelgen, in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, ed. H. Singh Nalwa, Academic Press, Burlington, **2001**, pp. 163-184.
28. R. D. McCullough, *Advanced Materials*, **1998**, 10, 93-116.

29. I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng and F. Wudl, *Advanced Materials*, **2005**, *17*, 2281-2305.
30. I. Osaka and R. D. McCullough, *Accounts of Chemical Research*, **2008**, *41*, 1202-1214.
31. U. Mehmood, A. Al-Ahmed and I. A. Hussein, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2016**, *57*, 550-561.
32. Y. Cao, G. M. Treacy, P. Smith and A. J. Heeger, *Applied Physics Letters*, **1992**, *60*, 2711-2713.
33. N. Bérubé, V. Gosselin, J. Gaudreau and M. Côté, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2013**, *117*, 7964-7972.
34. S. Beaupré and M. Leclerc, *Journal of Materials Chemistry A*, **2013**, *1*, 11097-11105.
35. G. Andrzej, *Low-dimensional organic conductors*, World Scientific, **1992**.
36. R. F. Heck, E.-i. Negishi and A. Suzuki, *The Royal Swedish Academy of Sciences*, **2010**.
37. P. Brahmabhatt, M. Chambers and C. M. Yakacki, *Orthopaedic Research Society Annual Meeting*, **2011**, Poster No. 11287.
38. N. Merino-Diez, A. Garcia-Lekue, E. Carbonell-Sanroma, J. Li, M. Corso, L. Colazzo, F. Sedona, D. Sanchez-Portal, J. I. Pascual and D. G. de Oteyza, *ACS Nano*, **2017**, *11*, 11661-11668.
39. C. J. Burstone, S. A. H. Liebler and A. J. Goldberg, *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, **2011**, *139*, e391-e398.
40. H. Ahn, R. R. Patel, A. J. Hoyt, A. S. P. Lin, F. B. Torstrick, R. E. Guldborg, C. P. Frick, R. D. Carpenter, C. M. Yakacki and N. J. Willett, *Acta Biomaterialia*, **2018**, *72*, 352-361.
41. D. Beyer, S. Wang, C. A. Pignedoli, J. Melidonie, B. Yuan, C. Li, J. Wilhelm, P. Ruffieux, R. Berger, K. Müllen, R. Fasel and X. Feng, *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, *141*, 2843-2846.
42. A. L. Woodcraft, V. Martelli and G. Ventura, *Cryogenics*, **2010**, *50*, 66-70.
43. N. Malkovich, R. Chavers, K. Battjes and R. Bubeck, *ANTEC*, **2004**, 2679-2682.
44. U. Scherf and D. Neher, *Polyfluorenes*, Springer Berlin Heidelberg, **2008**.
45. J. Jacob and K. Mullen, *US Pat.*, US20070191583A1, **2006**.
46. T. Östergård, C. Kvarnström, H. Stubb and A. Ivaska, *Thin Solid Films*, **1997**, *311*, 58-61.
47. M. Y. Wong, *Journal of Electronic Materials*, **2017**, *46*, 6246-6281.
48. M. Gross, D. C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle and K. Meerholz, *Nature*, **2000**, *405*, 661-665.
49. P. Herguth, X. Jiang, M. S. Liu and A. K. Y. Jen, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 6094-6100.
50. C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot and V. Snieckus, *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, *51*, 5062-5085.
51. P. D. de Koning, D. McAndrew, R. Moore, I. B. Moses, D. C. Boyles, K. Kissick, C. L. Stanchina, T. Cuthbertson, A. Kamatani, L. Rahman, R. Rodriguez, A. Urbina, A. Sandoval and P. R. Rose, *Organic Process Research & Development*, **2011**, *15*, 1018-1026.
52. N. Miyauro and A. Suzuki, *Chemical Reviews*, **1995**, *95*, 2457-2483.
53. A. F. Littke, C. Dai and G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, *122*, 4020-4028.
54. J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang and S. L. Buchwald, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, *121*, 9550-9561.
55. T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli and S. L. Buchwald, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, *127*, 4685-4696.
56. M. G. Organ, G. A. Chass, D.-C. Fang, A. C. Hopkinson and C. Valente, *Synthesis*, **2008**, *2008*, 2776-2797.
57. F. Bellina, A. Carpita and R. Rossi, *Synthesis*, **2004**, *2004*, 2419-2440.
58. A. D. Schlüter, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2001**, *39*, 1533-1556.
59. J. Lee, A. J. Kalin, T. Yuan, M. Al-Hashimi and L. Fang, *Chemical Science*, **2017**, *8*, 2503-2521.

60. R. D. McCulloch, S. P. Williams, S. Tristram-Nagle, M. Jayaraman, P. C. Ewbank and L. Miller, *Synthetic Metals*, **1995**, 69, 279-282.
61. T.-A. Chen, X. Wu and R. D. Rieke, *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, 117, 233-244.
62. E. E. Sheina, J. Liu, M. C. Iovu, D. W. Laird and R. D. McCullough, *Macromolecules*, **2004**, 37, 3526-3528.
63. R. Miyakoshi, A. Yokoyama and T. Yokozawa, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 17542-17547.
64. A. Yokoyama, R. Miyakoshi and T. Yokozawa, *Macromolecules*, **2004**, 37, 1169-1171.
65. T. Yokozawa, R. Suzuki, M. Nojima, Y. Ohta and A. Yokoyama, *Macromol Rapid Commun*, **2011**, 32, 801-806.
66. R. Grisorio and G. P. Suranna, *Polymer Chemistry*, **2015**, 6, 7781-7795.
67. T. Yokozawa, H. Kohno, Y. Ohta and A. Yokoyama, *Macromolecules*, **2010**, 43, 7095-7100.
68. K. Mikami, M. Nojima, Y. Masumoto, Y. Mizukoshi, R. Takita, T. Yokozawa and M. Uchiyama, *Polymer Chemistry*, **2017**, 8, 1708-1713.
69. R. Verduzco, I. Botiz, D. L. Pickel, S. M. Kilbey, K. Hong, E. Dimasi and S. B. Darling, *Macromolecules*, **2011**, 44, 530-539.
70. A. Smeets, K. Van den Bergh, J. De Winter, P. Gerbaux, T. Verbiest and G. Koeckelberghs, *Macromolecules*, **2009**, 42, 7638-7641.
71. E. Elmalem, A. Kiriya and W. T. S. Huck, *Macromolecules*, **2011**, 44, 9057-9061.
72. E. Kaul, V. Senkovskyy, R. Tkachov, V. Bocharova, H. Komber, M. Stamm and A. Kiriya, *Macromolecules*, **2010**, 43, 77-81.
73. K. Khawas, S. Daripa, P. Kumari, M. K. Bera, S. Malik and B. K. Kuila, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2019**, 57, 945-951.
74. J. K. Lee, S. Ko and Z. Bao, *Macromolecular Rapid Communications*, **2012**, 33, 938-942.
75. T. Juming and Y. H. Xiusheng, *Advances In Bio-processing Engineering*, World Scientific, **2002**.
76. C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, E. H. Grant, B. S. J. Halstead and D. Michael P. Mingos, *Chemical Society Reviews*, **1998**, 27, 213-224.
77. A. C. Metaxas and R. J. Meredith, *Industrial microwave heating*, P. Peregrinus on behalf of the Institution of Electrical Engineers, London, UK, **1993**.
78. D. R. Baghurst and D. M. P. Mingos, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1992**, 674-677.
79. K. A. Shams, N. S. Abdel-Azim, I. A. Saleh, M.-E. F. Hegazy, M. M. El-Missiry and F. M. Hammouda, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **2015**, 7, 1050-1074.
80. N. E. Leadbeater and H. M. Torenus, *The Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 67, 3145-3148.
81. A. Loupy, L. Perreux, M. Liagre, K. Burle and M. Moneuse, *Journal*, **2001**, 73, 161.
82. S. Varma Rajender, *Journal*, **2001**, 73, 193.
83. J.-S. Schanche, *Molecular Diversity*, **2003**, 7, 291-298.
84. V. V. Namboodiri and R. S. Varma, *Green Chemistry*, **2001**, 3, 146-148.
85. C. G. Blettner, W. A. König, W. Stenzel and T. Schotten, *The Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64, 3885-3890.
86. K. S. M. Salih and Y. Baqi, *MDPI*, **2019**, 10, 4.
87. C. Oliver Kappe, *Chem Soc Rev*, **2008**, 37, 1127-1139.
88. B. S. Nehls, U. Asawapirom, S. Földner, E. Preis, T. Farrell and U. Scherf, *Advanced Functional Materials*, **2004**, 14, 352-356.
89. V. Dzhabarov, D. Výprachtický and V. Cimrová, *European Polymer Journal*, **2018**, 98, 420-429.
90. R. C. Coffin, J. Peet, J. Rogers and G. C. Bazan, *Nature Chemistry*, **2009**, 1, 657-661.
91. F. Galbrecht, T. W. Bünnagel, U. Scherf and T. Farrell, *Macromolecular Rapid Communications*, **2007**, 28, 387-394.

92. S. Tierney, M. Heeney and I. McCulloch, *Synthetic Metals*, **2005**, 148, 195-198.
93. W. Zhang, P. Lu, Z. Wang and Y. Ma, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2013**, 51, 1950-1955.
94. S. M. Grayson and J. M. J. Fréchet, *Chemical Reviews*, **2001**, 101, 3819-3868.
95. C. Ornelas, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2016**, 217, 149-174.
96. C. J. Hawker, K. L. Wooley and J. M. Fréchet, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **1993**, 1287-1297.
97. G. Paraskevopoulos, D. Alivertis, V. Theodorou and K. Skobridis, *Helvetica Chimica Acta*, **2015**, 98, 593-603.
98. J. Ruiz, G. Lafuente, S. Marcen, C. Ornelas, S. Lazare, E. Cloutet, J.-C. Blais and D. Astruc, *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125, 7250-7257.
99. E. De Brabander, J. Brackman, M. Mure-Mak, H. De Man, M. Hogeweg, J. Keulen, R. Scherrenberg, B. Coussens, Y. Mengerink and S. van Der Wal, 1996.
100. J. Nithyanandhan and N. Jayaraman, *The Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 67, 6282-6285.
101. J. S. Klos and J. U. Sommer, *Macromolecules*, **2009**, 42, 4878-4886.
102. I. O. Götze and C. N. Likos, *Macromolecules*, **2003**, 36, 8189-8197.
103. S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, D. Potschke, M. Ballauff, A. J. Berresheim, K. Mullen and P. Lindner, *Angewandte Chemie, International Edition in English*, **2004**, 43, 109-112.
104. X. Liu, W. Lin, D. Astruc and H. Gu, *Progress in Polymer Science*, **2019**, 96, 43-105.
105. D. K. Smith, A. R. Hirst, C. S. Love, J. G. Hardy, S. V. Brignell and B. Huang, *Progress in Polymer Science*, **2005**, 30, 220-293.
106. G. E. Oosterom, N. H. Reek Joost, C. J. Kamer Paul and W. N. M. van Leeuwen Piet, *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40, 1828-1849.
107. R. S. Bagul and N. Jayaraman, *Inorganica Chimica Acta*, **2014**, 409, 34-52.
108. A.-M. Caminade, A. Ouali, R. Laurent, C.-O. Turrin and J.-P. Majoral, *Chemical Society Reviews*, **2015**, 44, 3890-3899.
109. B. Natarajan and N. Jayaraman, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696, 722-730.
110. J. Kühnert, M. Lamač, J. Demel, A. Nicolai, H. Lang and P. Štěpnička, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2008**, 285, 41-47.
111. D. de Groot, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, *European Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 2002, 1085-1095.
112. J. Keilitz and R. Haag, *European Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 2009, 3272-3278.
113. H.-F. Chow and C. C. Mak, *The Journal of Organic Chemistry*, **1997**, 62, 5116-5127.
114. C. Jahier, R. Touzani, S. El Kadiri and S. Nlate, *Inorganica Chimica Acta*, **2016**, 450, 81-86.
115. P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore and K. S. Suslick, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1996**, 113, 109-116.
116. L. Wu, J. Ling and Z. Q. Wu, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2011**, 353, 1452-1456.
117. A.-M. Caminade and J.-P. Majoral, *Dalton Transactions*, **2019**, 48, 7483-7493.
118. P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore and K. S. Suslick, *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, 118, 5708-5711.
119. T. Darbre and J.-L. Reymond, *Accounts of Chemical Research*, **2006**, 39, 925-934.
120. M. Keller, V. Collière, O. Reiser, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral and A. Ouali, *Angewandte Chemie*, **2013**, 52, 3626-3629.
121. L. Ropartz, D. F. Foster, R. E. Morris, A. M. Z. Slawin and D. J. Cole-Hamilton, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2002**, 1997-2008.
122. A. Miedaner, C. J. Curtis, R. M. Barkley and D. L. DuBois, *Inorganic Chemistry*, **1994**, 33, 5482-5490.
123. M. T. Reetz, G. Lohmer and R. Schwickardi, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1997**, 36, 1526-1529.

124. N. J. Hovestad, E. B. Eggeling, H. J. Heidbüchel, J. T. B. H. Jastrzebski, U. Kragl, W. Keim, D. Vogt and G. van Koten, *Angewandte Chemie*, **1999**, *111*, 1763-1765.
125. V. Maraval, R. Laurent, A.-M. Caminade and J.-P. Majoral, *Organometallics*, **2000**, *19*, 4025-4029.
126. P. Servin, R. Laurent, A. Romerosa, M. Peruzzini, J.-P. Majoral and A.-M. Caminade, *Organometallics*, **2008**, *27*, 2066-2073.
127. C. J. Hawker and J. M. J. Frechet, *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, *112*, 7638-7647.
128. K. Li, *CN Pat.*, CN103130617, **2013**.
129. D. Astruc and R. Dabard, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1976**, *111*, 339-347.
130. M. Appold, J. Bareuther and M. Gallei, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2019**, *220*, 1970039.
131. C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn and M. Gallei, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 3415-3426.
132. G. Fantin, M. Fogagnolo and P. Giovannini, *Zeitschrift für Naturforschung B*, **2014**, *64*, 551-554.
133. J. Clayden and S. A. Yasin, *New Journal of Chemistry*, **2002**, *26*, 191-192.
134. P. Job, *Annales de Chimie*, **1928**, *9*, 113-203.
135. A. J. J. Lennox and G. C. Lloyd-Jones, *Chemical Society Reviews*, **2014**, *43*, 412-443.
136. C. J. O'Brien, E. A. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson and M. G. Organ, *Chemistry*, **2006**, *12*, 4743-4748.
137. S. Schlüter, J. Frahn, B. Karakaya and A. D. Schlüter, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2000**, *201*, 139-142.
138. L. Wang, Doctoral Dissertation, University of Pittsburgh, **2005**.
139. Y. Zhong, Y. Xu, A.-X. Zhang, X.-F. Li, Z.-Y. Xu, P. Li and B. Wu, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2016**, *26*, 2526-2530.
140. A. Khan, A. E. Daugaard, A. Bayles, S. Koga, Y. Miki, K. Sato, J. Enda, S. Hvilsted, G. D. Stucky and C. J. Hawker, *Chemical Communications*, **2009**, 425-427.
141. K. L. Wooley, C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **1991**, 1059-1076.
142. B. Yao, T. Hu, H. Zhang, J. Li, J. Z. Sun, A. Qin and B. Z. Tang, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 7782-7791.
143. C. C. Leer, A. S. Abd-El-Aziz, R. L. Chawdhury, A. Piorko and R. C. Sutherland, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, **1986**, *16*, 541-552.
144. Y. Okada, Y. Yoshigami and T. Hayashi, *Transition Metal Chemistry*, **2003**, *28*, 794-799.
145. A. C. Sander, J. Ruiz and D. Astruc, *Organometallics*, **2010**, *29*, 5722-5724.
146. C. Ornelas, J. R. Aranzaes, E. Cloutet and D. Astruc, *Organic Letters*, **2006**, *8*, 2751-2753.
147. S. Li, Y. Liu, B. Huang, T. Zhou, H. Tao, Y. Xiao, L. Liu and J. Zhang, *ACS Catalysis*, **2017**, *7*, 2805-2809.
148. G. Fantin, M. Fogagnolo and P. Giovannini Pier, *Journal*, **2009**, *64*, 551.
149. X. Guo, Y. Li, M. Zhang, K. Cao, Y. Tian, Y. Qi, S. Li, K. Li, X. Yu and L. Ma, *Angewandte Chemie International Edition*, n/a.
150. H. Lim and J. Y. Chang, *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, *20*, 749-754.
151. F. Livi, N. S. Gobalasingham, E. Bundgaard and B. C. Thompson, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2015**, *53*, 2598-2605.
152. R. M. Pankow, N. S. Gobalasingham, J. D. Munteanu and B. C. Thompson, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2017**, *55*, 3370-3380.
153. A. Gopi, M. Sajitha, R. Haridas, L. Varghese and K. Yoosaf, *Chemistry – An Asian Journal*, **2018**, *13*, 1492-1499.
154. K. Umezawa, T. Oshima, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Takeoka and M. Rikukawa, *ACS Macro Letters*, **2012**, *1*, 969-972.
155. C. L. Moy, R. Kaliappan and A. J. McNeil, *The Journal of Organic Chemistry*, **2011**, *76*, 8501-8507.



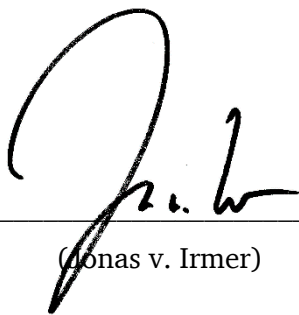
Erklärung zur Dissertation

Jonas v. Irmer

Darmstadt, 16.07.2020

Erklärung zur Dissertation

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.



(Jonas v. Irmer)



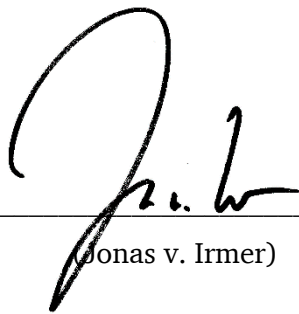
Erklärung der Übereinstimmung

Jonas v. Irmer

Darmstadt, 16.07.2020

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.



(Jonas v. Irmer)

